Münster 1937 No/3 Phil DiSS

Physik

Adsorption von Gasen an vakuumdestilliertem Cadmium

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Philosophischen und Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Westfälischen Wilhelms-Universität
zu Münster

vorgelegt von

Werner Ilse
aus Münster (Westf.)

1936

Gedruckt von Heinrich Buschmann, Münster i. Westf., Drubbel 17-18

Tage der mündlichen Prüfung 20. u. 21. Februar 1934

Dekan: Herr Prof. Dr. A. Eitel

Referent: Herr Priv. Doz. Dr. F. Durau

Korreferent: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. G. C. Schmidt

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Einleitung.

Um die Frage nach der Struktur der Adsorptionsschicht zu lösen, sind Adsorptionsmessungen unter möglichst einfachen und durchsichtigen Verhältnissen anzustellen. Welche Forderungen an ein Adsorbens zu stellen sind, hat F. Durau [1] [2] [3] [4] [5] [6] [7]) in mehreren Untersuchungen gezeigt und die Notwendigkeit, Adsorbentien mit einwandfreier Oberflächenbeschaffenheit zu verwenden, durch Beispiele dargelegt. So zeigen Adsorbentien, die mit Luft in Berührung gekommen und dann entgast worden sind, in Bezug auf die Adsorption ein ganz anderes Verhalten als Adsorbentien, die unter reinem und trockenem Stickstoff hergestellt worden sind.

Die vorliegende Abhandlung ist als eine Fortsetzung von Untersuchungen von F. Durau und C. H. Teckentrup [3]) über die Adsorption von Gasen an vakuumgeschmolzenem Elektrolyteisen und von Raters [8]) über die Adsorption von Gasen an Blei und Zinn anzusehen. Da das von der Firma Heraeus bezogene vakuumgeschmolzene Elektrolyteisen nicht vollständig gasfrei war, versuchte Raters [8]), die tiefschmelzenden Metalle Blei und Zinn durch stundenlanges und wiederholtes Erhitzen bei 1000° bis 1200° im Hochvakuum zu entgasen. Der Nachweis, daß die Metalle vollständig gasfrei waren, ließ sich nicht führen, da bei der Reaktion zwischen Metall und Porzellanwänden Gase frei wurden.

Da Cadmium sich bei bequem erreichbaren Temperaturen im Vakuum destillieren läßt, habe ich auf Veranlassung des Herrn Privatdozenten Dr. Durau die Aufgabe übernommen, ein gasfreies und bei geeigneter Destillationsweise auch von festen Verunreinigungen freies Adsorbens herzustellen, den Nachweis zu führen, ob Stickstoff mit geschmolzenem Cadmium reagiert, aus dem gereinigten Metall Adsorbentien von einwandfreier Oberfläche herzustellen und an ihnen die Adsorption einer Anzahl von Gasen zu untersuchen. In der von F. Durau und C. H. Teckentrup [3]) konstruierten Apparatur zur Herstellung von Metallpulvern und ebenso in der Stickstoffreinigungsapparatur wurde die darin befindliche Luft durch Stickstoff verdrängt. Da der gereinigte Stickstoff durch eine allmähliche Gasabgabe von den Chemikalien und von den Wänden der Versuchsapparaturen verunreinigt werden konnte, wurden eine auf dem Fräsprinzip [9]) beruhende Apparatur zur Herstellung von Metallpulvern und eine Stickstoffreinigungsapparatur konstruiert, die hochvakuumdicht waren.

Das durch Fräsen erzeugte Metallpulver ist allem Anschein nach infolge seiner gewaltsamen Herstellung mit Gitterstörungen bedeckt. Um festzustellen, welchen Einfluß derartige Gitterstörungen auf die Adsorption haben, wurden nach einem von F. Durau [4]) angegebenen und von F. Durau und G. Tschoepe [4]) [6]) weiter ausgearbeiteten Verfahren Cadmiumfäden erzeugt, bei denen man annehmen kann, daß sie eine gleichmäßige Oberflächenbeschaffenheit besitzen, da der Erstarrungsvorgang der flüssigen Oberfläche stets in gleicher Weise vor sich geht. Die Adsorptionsmessungen an den Cadmiumfäden ermöglichen es, die Frage nach der Zahl der adsorbierten Schichten zu behandeln, wobei zu berücksichtigen ist, daß die wahre Oberfläche größer als die geometrisch bestimmte Oberfläche der Cadmiumfäden sein wird.

Reinigen und Entgasen von Cadmium.

Da die Cadmiumoberflächen sowohl beim Pulver wie auch bei den Fäden aus derselben Metallprobe hergestellt werden sollten, wurden Vorversuche angestellt, um einen bequemen und einwandfreien Weg ausfindig zu machen, das Metall in einer genügend großen Menge vollständig zu entgasen und weitgehend zu reinigen. Das von Merk in Stangen bezogene Cadmium wurde zunächst in Methylalkohol, der mehrmals erneuert wurde, gewaschen, um es von ölartigen Stoffen zu befreien, da A. Raters [8]) festgestellt hatte, daß das käufliche Zinn und Blei derartige Verunreinigungen enthielten.

Die für die Vorversuche benutzte und in Figur 1 gezeichnete Destillationsapparatur bestand aus einem 1200 mm langen und 24 mm weiten Rohr A aus Durobaxglas, an dem der Rohrstutzen B zur Aufnahme des Cadmiums angeschmolzen war. Das Rohr A wurde mit Hilfe eines Schliffs S an die von F. Durau [1]) konstruierte Entgasungsapparatur angesetzt. Der zum Heizen dienende elektrische Ofen konnte mit Hilfe eines Aufzugs gehoben und gesenkt werden und war so lang, daß der Rohrstutzen B und das untere Ende A gleichzeitig im Ofen sich befanden und darüber hinaus der obere Teil des Rohres A zum größten Teil in den Ofen gebracht werden konnte. Nach einer sorgfältigen Reinigung und Trocknung des Destillationsrohres wurde Cadmium in einer Menge von 128 g in den Rohrstutzen eingefüllt, das Rohr auf einen Druck kleiner als 10^{-5} mm Hg evakuiert und der Ofen mittels des Aufzuges in seine höchstmögliche Lage gehoben. Vor und während des Schmelzens schlug sich in dem oberen, aus dem Ofen herausragenden Teil des Rohres A ein zäher, ölartiger Beschlag nieder. Das deutete darauf hin, daß das Cadmium auch im Inneren durch derartige Stoffe verunreinigt war und durch Waschen mit Methylalkohol von diesen nicht vollständig befreit werden konnte. Der Destillationsvorgang mußte abgebrochen werden, da sonst die Gefahr bestand, daß sich der Cadmiumdampf auf dem Fettniederschlag kondensierte. Der fettartige Niederschlag wurde entfernt, Rohr und Metall mit CH_3OH gereinigt und das Metall abermals geschmolzen, wobei sich jetzt keine Fette mehr niederschlugen. Die Temperatur wurde langsam gesteigert und in dem Bereich von 550° bis 560° konstant gehalten. Beim Erreichen einer Temperatur von etwa 450° fing das Cadmium an, langsam zu

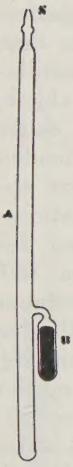


Fig. 1

verdampfen und kondensierte sich in dem oberen kalten Teil des Rohres, wobei die Abkühlung durch einen Fönapparat unterstützt wurde. Kleinere Cadmiummengen, die nach der Kondensation nicht genügend schnell erstarrten, tropften ab und sammelten sich in dem unteren Teil des Rohres A, verdampften jedoch wieder, da sich das Rohrende von A gleichfalls im Ofen befand. Um zu verhüten, daß sich nach einer gewissen Destillationszeit das Rohr A durch das Cadmium verstopfte, so daß die freiwerdenden Gase nicht mehr abgepumpt werden konnten, wurde der Ofen von Zeit zu Zeit ein wenig gesenkt. Als nach einer Destillationsdauer von einer Stunde das Cadmium aus dem Rohrstutzen B herausdestilliert war, wurde die Temperatur langsam auf 360° erniedrigt und das kondensierte Metall durch allmähliches Heben des Ofens in den unteren Teil von A niedergeschmolzen.

Bei diesem Destillationsversuch war die Gasabgabe bis zum Schmelzpunkt gering, setzte während des Schmelzens stark ein und wurde, nachdem das gesamte Metall geschmolzen war, wieder geringer. Die Gasabgabe nahm dann an Stärke zu, als das Cadmium in dem Temperaturbereich von 430°—450° anfing zu destillieren und wuchs mit steigender Temperatur. Insgesamt wurde eine Gasmenge von 3,61 cm^3 abgegeben.

Um festzustellen, inwieweit das so erhaltene Cadmium gasfrei war, wurde es nach dem gleichen Verfahren noch einmal aus dem unteren in das obere Ende von A destilliert. Da bei dieser Destillation das Cadmium immerhin noch eine Gasmenge von 0,5 cm^3 abgab, wurde auf gleiche Weise mit derselben Metallmenge eine dritte Destillation vorgenommen. Während dieser und des anschließenden Niederschmelzens war die Gasabgabe so gering, daß die Pumpe abgestellt und die Druckzunahme in Abhängigkeit von der Destillationsdauer mit einem Mc Leod gemessen werden konnte. Während der Druck zu Beginn der Destillation bei einer Temperatur von 380° 0,000075 mm Hg betrug, war er nach 21 Minuten Destillationsdauer und bei einer Temperatur von 460° 0,00041 mm Hg, nach 52 Minuten bei 490° 0,0018 mm Hg, nach 107 Minuten bei 550° 0,0029 mm Hg, nach 134 Minuten bei 560° 0,0043 mm Hg, wobei bei Berechnung der Gasmengen die höhere Temperatur im Destillationsrohr zu berücksichtigen ist. Die abgegebene Gasmenge betrug schätzungsweise einige mm^3. Dieses Ergebnis zeigt, daß sich das Metall durch Destillation im Hochvakuum weitgehend entgasen läßt.

Auf Grund dieser Versuche ist es erforderlich, das Cadmium zweimal zu destillieren, um es vollständig gasfrei zu erhalten. Da dieses Verfahren bei der Destillation größerer Mengen zeitraubend und nach weiter unten stehenden Ausführungen für die Befreiung des Cadmiums von festen Verunreinigungen unpraktisch ist, wurde in einem weiteren Versuch die Frage nachgeprüft, ob die vollständige

Entgasung durch eine einmalige Destillation zu erreichen ist, falls sie genügend langsam, also bei tieferer Temperatur erfolgt. Bei diesem Versuch wurde eine Cadmiummenge von 113 g, die bereits vorher im Vakuum umgeschmolzen und so von Fetten befreit war — es wurde kein fettartiger Niederschlag bei diesem zweiten Destillationsversuch beobachtet — verwandt. Im Gegensatz zu dem ersten Versuch wurde die Destillation in einem Temperaturbereich von 480°-500° vorgenommen. Die Destillationsdauer erhöhte sich auf das 1¾ bis 2fache. Die abgegebene Gasmenge betrug 4,75 cm^3 von 0° und 760 mm Hg. Wurde nach demselben Verfahren wie beim ersten Destillationsversuch das Metall in das untere Ende von A niedergeschmolzen und der zweite Destillationsversuch bei 480°—500° wiederholt, wobei die Diffusionspumpe abgestellt wurde, so stieg der Druck nach einer Destillationsdauer von 238 Minuten und bei einer Temperatur von 500° auf 0,0072 mm Hg. Damit ist gezeigt, daß das Metall bei einer langsamen Destillation nach einmaligem Destillieren eine sehr geringe Gasmenge abgibt.

Durch diese beiden Vorversuche waren die Versuchsbedingungen geklärt, unter denen die Reinigung und Entgasung von Cadmium zu erreichen ist: Vor dem eigentlichen Destillationsversuch muß das Cadmium im Hochvakuum geschmolzen werden, um die fettartigen Verunreinigungen zu entfernen. Man kann gleichzeitig auch andere flüchtige Bestandteile entfernen, wenn man dabei einen Teil des geschmolzenen Cadmium mitdestilliert. Die in Figur 2 dargestellte Apparatur gestattet dieses Verfahren. Das so erhaltene Cadmium wird dann bei Temperaturen zwischen 480°—500° destilliert, wobei die Destillation abgebrochen wird, ehe sämtliches Cadmium aus dem Stutzen B der Figur 1 hinüber destilliert ist, um gleichfalls schwerflüchtige Verunreinigungen nach Möglichkeit in dem Stutzen neben den festen Verunreinigungen zurückzuhalten. Durch ein derartiges Destillationsverfahren werden nicht nur die gasförmigen, sondern auch die festen Verunreinigungen aus dem Cadmium entfernt.

Fig. 2

Die Apparatur der Figur 2 diente dazu, das Cadmium von fettartigen und anderen flüchtigen Bestandteilen zu befreien. Sie bestand aus einem 1400 mm langen und 44 mm weiten Rohr aus Durobaxglas C und trug einen Schliff B, der so weit war, daß das Rohr C eingeführt werden konnte. Das innere Rohr E war mittels der Drähte F und der Metallplatte G, die auf dem Innenschliff von D auflag, frei aufgehängt und konnte ungefähr zwei kg Cadmiumstangen, die vorher mit Methylalkohol gereinigt waren, aufnehmen. Das Rohr C wurde mittels des Schliffes D und des Verbindungsstückes H an die Entgasungs-

apparatur angesetzt. Der Schmelzversuch wurde so ausgeführt, daß dabei ein geringer Teil des Cadmium mit verdampfte. Durch diese Versuchsanordnung war die Gefahr abgewendet, daß die flüchtigen und dann kondensierten Substanzen wieder in das geschmolzene Metall gelangten. Nach jedem Versuch konnte das Einsatzrohr herausgenommen und das äußere Rohr nach seiner Reinigung für den folgenden Versuch verwandt werden. Die bei 3 derartigen Schmelzversuchen freigewordenen Gase sind in Tab. 1 aufgeführt. Die erste Kolonne gibt die Nummer des Versuchs an, die zweite enthält die geschmolzenen Cadmiummengen, in der dritten sind die freigewordenen Gasmengen, berechnet bei 0° und 760 mm Hg, angeführt. Wurden diese Gasmengen, nachdem sie gemessen waren, in eine Bürette gepumpt, in der sich über dem Quecksilber ein wenig Wasser befand, so trat eine Abnahme der Gasmenge ein. Diese ist in Prozenten bezogen auf die Gesamtmenge als Kontraktion in der 4. Kolonne angeführt. Die übrigen Kolonnen geben eine Uebersicht über die Zusammensetzung der Gasmengen an. In der letzten Kolonne ist die abgegebene Wassermenge in g eingetragen. Mit dem so gewonnenen Cadmium einer dieser 3 Schmelzversuche — Versuch 1b der Tab. 1 — wurde, nachdem das äußere Rohr gereinigt war, ein zweiter Schmelzversuch ausgeführt, um festzustellen, ob sich noch einmal ein Niederschlag von Fettölen bilden würde. Dies war nicht der Fall.

Tabelle 1

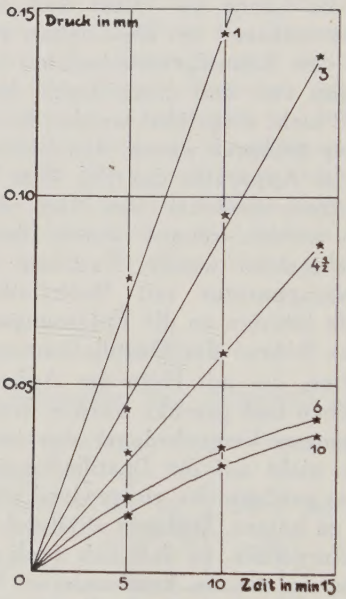
Analysen der beim Schmelzen des Cadmiums abgegebenen Gase.

Nr.	Gewicht des Cd in gr	Gesamte abgegebene Gasmenge in ccm	Kontraktion in %	CO_2 in %	O_2 in %	CO in %	H_2 in %	Ch_4 in %	Restgas	H_2O in gr
1a		19,26								
	1873		33,0	39,0	1,4	1,3	0	0	25,3	0,0263
1b		4,01								
2	2019	22,03	38,0	33,0	1,8	0,6	0	0	26,6	0,0514
3	1584	16,31	34,0	35,0	0,9	0,7	0	0	29,4	0,0087

Mit der bei den Vorversuchen benutzten Destillationsapparatur der Fig. 1 konnte ohne jede Schwierigkeit eine Cadmiummenge von etwas mehr als 100 g destilliert werden. Da für die Adsorptionsmessungen eine Cadmiummenge von 5—6 kg gereinigt werden sollte und eine entsprechende Vergrößerung der Apparatur der Fig. 1 nur

in engen Grenzen möglich war, wurde eine Anzahl von Apparaturen konstruiert, mit denen eine Metallmenge von 6 kg auf einmal destilliert werden sollte. Alle diese Versuche schlugen jedoch fehl und finden aus diesem Grunde keine Erwähnung. Es wurde nun doch die bei den Vorversuchen benutzte Apparatur so weit vergrößert, daß es immerhin möglich war, Cadmiummengen bis zu 1 kg auf einmal zu destillieren. An ein 2 m langes Rohr aus Durobaxglas mit einem inneren Durchmesser von 24 mm wurde in einer Entfernung von 600 mm vom unteren Ende des Rohres ein Rohrstutzen angesetzt. Dieser konnte nicht beliebig weit gewählt werden, da Rohr und Stutzen in den vorhandenen elektrischen Ofen hineinpassen mußten. Weiter mußte die Länge des Stutzens unter einem bestimmten Wert bleiben, der durch die Länge des Ofens und die Strecke gegeben war, um die der Ofen während der Destillation gehoben und gesenkt werden mußte. Von den Schmelzversuchen her lag das Cadmium in derart dicken Stangen vor, daß diese durch das Rohr A und den Knick des Stutzens B nicht eingeführt werden konnten. Da die dicken Cadmiumstangen aber geeignet waren, den Stutzenraum weitgehend auszufüllen, wurde die Apparatur der Fig. 1 so hergestellt, daß das untere Ende des Stutzens zunächst offen blieb, so daß die Cadmiumstange eingeschoben werden konnte, worauf dann das offene Ende des Stutzens zugeschmolzen wurde. Nachdem die Cadmiumstange und die Destillationsapparatur mit Methylalkohol gut gereinigt worden waren, wurde letztere an die Entgasungsapparatur angesetzt. Das untere Ende des Rohres der Destillationsapparatur befand sich in einem engeren Ofen, der mit Hilfe des Aufzuges gleichzeitig mit dem Hauptofen gehoben und gesenkt werden konnte. Da der Stutzen sich während der ganzen Versuchsdauer nur im Hauptofen befand, brauchte der untere nicht auf die Destillationstemperatur gebracht zu werden, sondern es genügte, ihn einige Grad höher als die Schmelztemperatur beträgt, zu heizen. Dadurch entstand im unteren Teil des Rohres ein Temperaturgefälle, so daß sich auch eine gewisse Menge des Cadmiumdampfes in diesem kondensierte. Vor allem sammelte sich hier das von oben herabtropfende Metall. Die Versuchsführung blieb im übrigen genau so wie bei den Vorversuchen. Destilliert wurde wie beim zweiten Vorversuch in einem Temperaturbereich von 480°—500°. Hier soll nur auf einen der 5 Destillationsversuche und zwar auf den ersten eingegangen werden, denn bei den anderen wurden dieselben Beobachtungen gemacht wie bei diesem. Entsprechend den Ergebnissen bei den Vorversuchen war die Gasabgabe einer Cadmiummenge von 903 g bis zum Schmelzpunkt nicht allzu stark. Während des Schmelzens setzte eine starke Gasabgabe ein, die jedoch darauf schwächer wurde und erst an Stärke wieder zunahm, als das Cadmium bei 450° anfing zu destillieren. Entsprechend der größeren Cadmiummenge erhöhte sich die Dauer der Destillation im Vergleich zum 2. Vorversuch auf über 12 Stunden. Mit der Destil-

lationsdauer nahm die Gasabgabe immer mehr ab. Nach einer Dauer von 3 Stunden wurde bei laufender Diffusionspumpe ein Druck von 0,0003 mm Hg erreicht, der nach Abstellen der Diffusionspumpe innerhalb von 15 Minuten proportional mit der Zeit auf 0,138 mm Hg anstieg; nach einer zehnstündigen Destillationsdauer nahm der Druck nach Abstellen der Diffusionspumpe nach 5 Minuten auf 0,016, nach 10 Minuten auf 0,029 und nach 15 Minuten auf 0,036 mm Hg zu. Kurz vor Beendigung der Destillation wurde bei laufender Diffusionspumpe ein Druck von 0,00009 mm Hg gemessen. Aus Fig. 3 ist ersichtlich, in welchem Maße die Gasabgabe mit der Entgasungsdauer abnimmt; die in der Fig. 3 bei den einzelnen Meßreihen angeführten Zahlen



Figur 3

geben an, nach welcher Entgasungszeit die Meßreihe aufgenommen wurde. Um zu verhüten, daß die festen Verunreinigungen, die sich in dem Rest des flüssigen Metalls im Rohrstutzen B angereichert hatten, soweit sie flüchtig waren, mit hinüberdestillierten, wurde die Destillation vorher unterbrochen, indem die Temperatur des oberen Ofens rechtzeitig erniedrigt wurde. Als die Temperatur auf 400° gesunken war, wurden beide Oefen gehoben und das Cadmium, das sich in dem oberen Rohrteil kondensiert hatte, niedergeschmolzen. Dabei wurde bei sämtlichen 5 Versuchen die Diffusionspumpe abgestellt, um festzustellen, in welchem Maße das destillierte Metall gas-

frei war. Bei 4 dieser 5 Schmelzungen stieg bei einer Schmelzdauer von rund einer halben Stunde der Druck auf etwa 0,007 mm Hg, während er bei der fünften doppelt so groß wurde. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die beobachtete Druckzunahme zum allergrößten Teil auf eine Gasabgabe des jeweils noch im Stutzen befindlichen nicht destillierten Metallrestes zurückzuführen ist, kaum auf eine Gasabgabe des schon destillierten Cadmiums. Die bei den einzelnen Destillationen verwandten Cadmiummengen, die abgegebenen Gasmengen und deren Analysen sind in Tab. 2 enthalten. Auffällig ist die starke Kontraktion und der große Gehalt an CO_2. Nach dem Niederschmelzen wurde das flüssige Metall mit der Diffusionspumpe entgast, die anschließend so lange in Betrieb blieb, bis das Metall erstarrt war und sich auf Zimmertemperatur abgekühlt hatte.

Tabelle 2

Analysen der bei der Destillation des Cadmiums abgegebenen Gase.

Nr.	Gewicht des Cd in gr	Gesamte abgegebene Gasmenge in ccm	Kontraktion in %	CO_2 in %	O_2 in %	CO in %	H_2 in %	CH_4 in %	Restgas in %	H_2O in gr
1	903	18,74	21,4	39,5	0,3	0,9	0,0	0,0	37,9	0,0018
2	788	17,69	19,3	41,8	0,0	0,7	0,0	0,0	38,2	--
3	821	die abgegebene Gasmenge wurde nicht analysiert								0,0074
4	493	8,15	15.0	46,0	0,5		0,0	0,0	37,3	0,0035
5	640	14,08	22,3	38,1	0,9	Die Weiterführung der Analyse mißglückte				0,0214

Da für die Herstellung des Pulvers und der Fäden die Cadmiumstangen einen Durchmesser von 12 mm haben mußten, wurde das destillierte Metall noch einmal umgeschmolzen. Diese Umschmelzversuche sollten gleichzeitig eine Kontrolle liefern, ob die vollständige Entgasung des Cadmiums gelungen war. Gegen jede Erwartung wurden bei diesen Schmelzversuchen Gasmengen von 0,6—0,9 cm^3 frei, die vorwiegend aus CO_2 und Restgas bestanden. Da beim Niederschmelzen des Cadmiums nach der Destillation eine sehr geringe Gasabgabe erfolgte, wie oben erwähnt wurde, wurde die Frage geprüft, ob die Gase von den Glaswänden der Schmelzröhre herrührten. Ein Versuch, bei dem ein Glasrohr von derselben Größe wie es bei den Umschmelzversuchen verwandt wurde, ergab eine Gasmenge von 0,2 cm^3. Die erhitzten Glaswände waren also nicht allein für die Gasabgabe verantwortlich. Auf Grund der Beobachtung, daß nach den Destillationsversuchen und ebenso nach den Umschmelzversuchen

das Cadmium fest an den Glaswänden haftete, lag die Vermutung nahe, daß Cadmium mit gewissen Bestandteilen des Glases reagierte und dabei die verhältnismäßig große Gasabgabe verursachte. Die Richtigkeit dieser Vermutung konnte durch einen Versuch, über den noch später ausführlich berichtet wird, bewiesen und so auch die Frage nach der Gasabgabe bei den Umschmelzversuchen geklärt werden. Damit ist der Beweis geliefert, daß Cadmiummetall durch eine geeignete Destillationsmethode praktisch entgast werden kann.

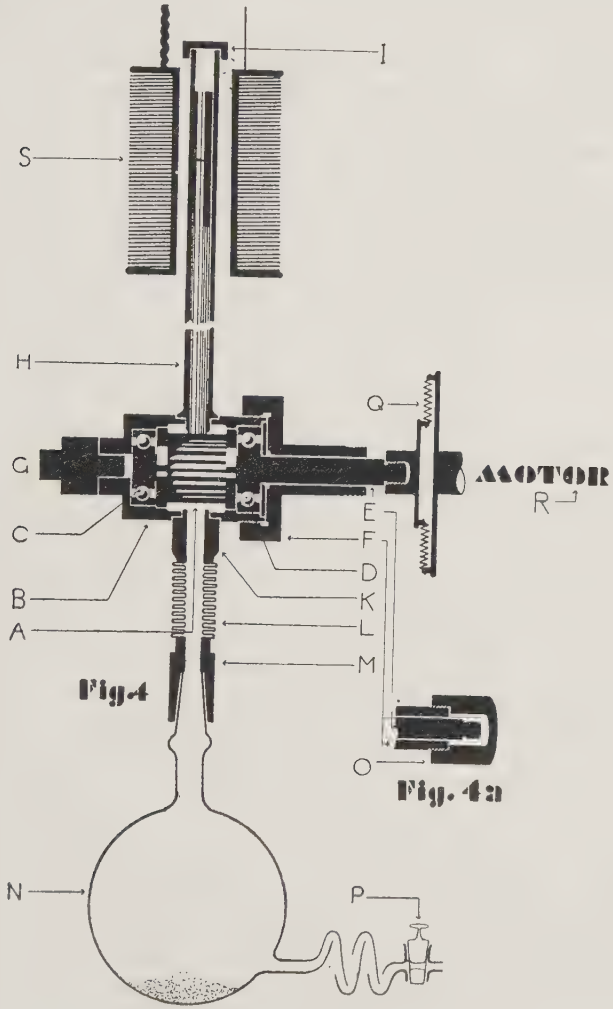
Herstellung des Cadmiumpulvers.

F. Durau und C. H. Teckentrup [3]) und A. Raters [8]) stellten die Adsorptionspulver durch Zersägen von Elektrolyteisen, Zinn und Blei mit einer Versuchsapparatur her, aus der sie die Luft durch Verdrängen mit Stickstoff entfernten. Bei einem derartigem Verfahren besteht die Gefahr, daß die Fremdgase, die sich auf den Glaswänden und den Oberflächen der übrigen Materialien der Sägeapparatur und der Stickstoffreinigungsanlage befanden, langsam abgegeben werden, den Stickstoff verunreinigen und mit den hergestellten Adsorbensoberflächen in Berührung kommen. Diese Mängel wurden durch die Konstruktion einer Fräsapparatur behoben, in der vor dem Einfüllen des Stickstoffs ein Hochvakuum erzeugt werden konnte. Das Prinzip der Fräsapparatur haben F. Durau und H. Franssen eingehend beschrieben. Ebenso wie die Fräsapparatur war die Stickstoffreinigungsanlage hochvakuumdicht.

Die Fräsapparatur ist in Fig. 4 gezeichnet. Von einer Wiedergabe aller Einzelheiten kann abgesehen werden, da es seit Abschluß dieser Arbeit F. Durau gelang, eine Apparatur zu konstruieren, mit der sowohl aus weichen wie auch aus harten Metallen Pulver mit einer größeren Ausbeute herzustellen sind als es mit der in Fig. 4 gezeichneten Apparatur erzielt werden konnte.

Der Fräser A ist in einem zylindrischem Stahlgehäuse B auf der in den Kugellagern C und D laufenden Welle E montiert, die durch einen das Gehäuse B auf der einen Seite verschließenden Deckel F nach außen tritt, während das Gehäuse B auf der anderen Seite durch das Metallstück G verschlossen wird. In das Gehäuse B ist mitten über dem Fräser A die Führungsstange H für das zu pulvernde Metall eingeschraubt; diese ragt, um der zu fräsenden Metallstange eine gute Führung zu geben bis auf 1 mm Abstand vom Fräser in den Fräsraum und kann durch die Kappe I verschlossen werden. Zwischen dem Fräser A und den Kugellagern C und D befindet sich auf jeder Seite je eine Scheibe, die die Kugellager gegen das Eindringen des Adsorbenspulvers schützen. In das Gehäuse B ist unten ein kurzes Messingrohrstück K mit aufgelötetem Federungskörper L

und einem großen Normalschliff M aus Messing eingeschraubt, an letzteren ist der Kolben N zum Auffangen des Pulvers angesetzt Auf den Deckel F konnte über das rechte Ende der Welle E nach



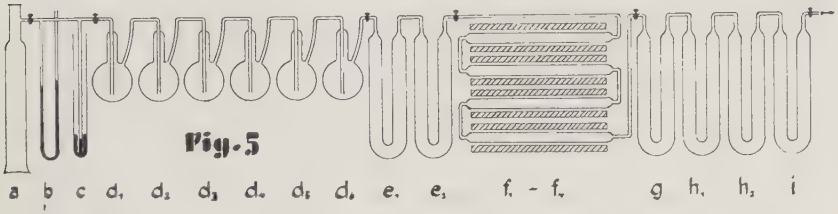
Figur 4

Abschrauben der Kupplungsscheibe Q wie es aus Fig. 4a ersichtlich ist, eine Kappe O geschraubt werden. Die vakuumdichte Abdichtung wurde an den betreffenden Stellen durch Bleiringe erzielt. Sicherer ist es, die Aufschraubdichtung durch Anflanschen zu ersetzen. Bei

der in Figur 4 gezeichneten Apparatur blieb nur zwischen Gehäuse B und Deckel F eine kleine Undichtigkeit. Diese konnte durch Ausfüllen des Winkels zwischen Deckel und Gehäuse mit Picein behoben werden, so daß die Fräsapparatur vakuumdicht war. Auf die einwandfreie Beschaffenheit hatte diese Kittung keinen Einfluß, da die Undichtigkeit sehr gering war und selbst wenn Picein merkliche Dampfmengen entwickeln würde, diese nicht in den Fräsraum gelangen konnten, sondern vom Stickstoffstrom nach außen genommen wurden. Piceinteilchen konnten auf Grund der Konstruktion nicht in den Fräsraum gelangen, da das Gewinde zwischen Gehäuse und Deckel, ein Kugellager und eine Scheibe dazwischen lagen. Die Kittstelle wurde selbst durch Erschütterungen beim Fräsen nicht beschädigt. Die Fräsapparatur konnte über den Hahn P evakuiert — die Dichtigkeit der Apparatur geht daraus hervor, daß der Druck innerhalb von 12 Stunden von 0,00003 auf 0,00036 mm Hg stieg; dies Ergebnis zeigt auch, daß die Fremdgase von den Wänden weitgehend entfernt werden konnten — und anschließend mit N_2 gefüllt werden, worauf dann nach Abschrauben der Kappe O die Welle E durch eine Spiralfederkupplung Q mit dem Elektromotor R, der zusammen mit dem Gehäuse B auf zwei parallelen T-Trägern montiert war, verbunden werden. Der durch den Hahn P zuströmende N_2 erzeugte in der Fräskammer einen Ueberdruck, da die Austrittstelle zwischen Welle E und Deckel F lang und eng gewählt wurde. Um Fettdämpfe zu vermeiden, liefen die Kugellager trocken. Und um der Gefahr zu entgehen, daß sich der Fräser mit dem im Vakuum geschmolzenen weichen Cadmium festsetzte, wurden die Stangen vorher auf dem Amboß durch Hämmern gehärtet; um den Auflegedruck der Stangen auf den Fräser ändern und während des Fräsens konstant halten zu können, wurde an jede Cadmiumstange ein Stück Eisen angeschraubt, auf das das Magnetfeld der stromdurchflossenen Spule S wirkte, so der Auflagedruck vergrößert oder verkleinert und die Reststange herausgehoben werden konnte, so daß anschließend unter verstärkter Stickstoffzuführung eine neue Cadmiumstange eingesetzt werden konnte. Das in dem Kolben aufgefangene Cadmiumpulver wurde durch gutes Durchmischen homogen gemacht und unter N_2 in das Adsorptionsgefäß gebracht, wobei vakuumdichte biegsame Tombakschläuche verwendet wurden. Ueber die in der Zwischenzeit weiter verbesserte Technik des Umfüllens, Wägens und Ansetzens des Adsorptionsgefäßes an die Versuchsapparatur, bei der das Adsorbens mit der Luft nicht in Berührung kam, hat F. Durau [7]) berichtet.

Der eine Reinheit von 99 bis 99,8 % besitzende Stickstoff aus der Bombe a wurde in der in Fig. 5 gezeichneten Stickstoffreinigungsapparatur von den letzten reaktionsfähigen Fremdgasen befreit. Um ihm den Sauerstoff zu entziehen, durchströmte er zunächst eine Batterie von 6 großen Waschflaschen d_1 bis d_6, die hintereinander geschaltet und mit alkalischer Natriumhydrosulfitlösung gefüllt waren.

Er wurde danach in den U-Rohren e_1 und e_2 durch Kalziumchlorid getrocknet und passierte dann 4 hintereinander geschaltete Verbrennungsrohre f_1 bis f_4, das U-Rohr g, das mit Natriumhydroxyd gefüllt war, 2 mit Chlorkalcium gefüllte U-Rohre h_1 und h_2 und ein weiteres U-Rohr i, das zur Hälfte mit P_2O_5 und zur anderen Hälfte mit Glaswolle gefüllt war, um etwaige Staubteilchen zurückzubehalten. Durch das Chlorkalcium aber war die Trocknung schon so vollkommen, daß das P_2O_5 nicht sichtbar angegriffen wurde. Die Verbrennungsrohre waren 34 mm weit, etwa 80 cm lang und enthielten eine große Menge



Figur 5

dünner und sehr dicht gepackter Kupferdrähte. Das Kupfer wurde vor dem Einbau der Verbrennungsrohre in die Stickstoffreinigungsapparatur reduziert. Bei der Prüfung der Stickstoffreinigungsapparatur auf Dichtigkeit wurde das Kupfer im Hochvakuum auf 500° erhitzt, um die gelösten Fremdgase zu entfernen, durch die der Stickstoff hätte verunreinigt werden können. Zu Beginn der Reinigung des Stickstoffs wurden die beiden ersten auf 500° geheizt, um jede Spur von Sauerstoff zu entfernen, was möglich ist, wenn keine Kupfer-Sauerstoffverbindungen am Ende des zweiten Ofens vorhanden sind, der Partialdruck also O ist. Da bei der Pulver- wie auch bei der Fädenherstellung verhältnismäßig wenig Stickstoff benötigt wurde, konnten das dritte und vierte Verbrennungsrohr in Betrieb genommen werden, noch ehe das Kupfer in dem zweiten Rohr merklich angegriffen worden war. Auf diese Weise wurde der Partialdruck der Kupfer-Sauerstoffverbindungen klein gehalten. Das hinter den Verbrennungsrohren eingeschaltete und mit Natriumhydroxyd gefüllte U-Rohr diente dem Zweck, den Stickstoff von Kohlensäure zu befreien. In das Leitungsstück von der Bombe B bis zur Waschflaschenbatterie waren noch ein Manometer b und ein Ueberdruckventil c eingeschaltet. Sämtliche Einzelteile der Anlage waren mit Hilfe von Schliffen miteinander verbunden. Bleirohre und Gummidruckschläuche als Verbindungsstücke wurden vollkommen vermieden. Die Waschflaschenbatterie war von dem übrigen Teil der Apparatur durch einen Hahn getrennt. Da die ganze Anlage hochvakuumdicht war, war es möglich, sie zu evakuieren. Nur die Waschflaschenbatterie, die jedoch gleichfalls hochvakuumdicht war, wurde

nicht evakuiert, wenn sie mit der Lösung gefüllt war. Das Evakuieren auf Hochvakuum war vor allem deswegen von Bedeutung, weil dadurch die Füllmassen der U-Rohre sehr weitgehend entgast werden konnten und man später nicht Gefahr lief, daß sie noch Fremdgase abgaben und dadurch die Reinheit des Stickstoffs beeinträchtigten. Auch die Füllung der Waschflaschenbatterie erfolgte mit besonderer Sorgfalt. Die Lösung wurde in einer hinreichend großen mit Stickstoff gefüllten Flasche angesetzt, die Waschflaschen der Batterie einzeln evakuiert, darnach ebenfalls mit Stickstoff gefüllt und dann die Lösung im Stickstoffstrom aus der großen Flasche in die Flaschen der Batterie eingefüllt. So wurde es vermieden, daß sie mit Luftsauerstoff in Berührung kam und dadurch ihre Wirkung verlor.

Um nachzuprüfen, ob das Pulver gasfrei war und der absorbierte Stickstoff sich durch bloßes Evakuieren bei Zimmertemperatur von der Oberfläche entfernen ließ, wurde ein Teil des Pulvers unter Stickstoff in ein Schmelzrohr gebracht, an die Entgasungsapparatur angesetzt, evakuiert und geschmolzen. 183,2 g Pulver gaben eine Gasmenge von 0,32 cm^3 ab, die zu 66 % aus CO_2 bestand. Der Rest von 0,11 cm^3 war zu gering, um auf weitere Gase untersucht zu werden. Berücksichtigt man die Gasabgabe des Schmelzrohres durch das Erhitzen desselben und weiter vor allem die Reaktion zwischen Pulver und Glaswand, bei der, wie weiter unten nachgewiesen wird, Gase frei werden — das im nächsten Abschnitt beschriebene Verfahren war bei der Ausführung dieses Versuches noch nicht ausgearbeitet worden —, so wird man nicht fehl gehen, wenn man das Freiwerden der Gasmenge auf die eben genannten Faktoren zurückführt und den Schluß zieht, daß die Oberfläche des Cadmiumpulvers durch bloßes Evakuieren bei Zimmertemperatur gasfrei geworden war. Gestützt wird dieser Schluß dadurch, daß durch Versuche nachgewiesen wurde, daß Stickstoff selbst mit geschmolzenem Cadmium nicht reagiert, noch sich in ihm löst.

Herstellen der Cadmiumfäden.

Ueber das Verfahren zur Herstellung geometrisch ausmeßbarer Cadmiumfäden hat F. Durau berichtet. Einzelheiten der Methode sind in einer Abhandlung von F. Durau und G. Tschoepe [4]) angegeben, in der auch das Einbringen der Fäden in das Adsorptionsgefäß beschrieben ist.

Bei der Herstellung von Cadmiumpulvern durch Fräsen und bei der Erzeugung von Cadmiumfäden macht man die Annahme, daß Stickstoff rein adsorbiert wird und sich schon durch bloßes Evakuieren bei Zimmertemperatur von der Oberfläche entfernen läßt.

Während diese Annahme bei einem durch Fräsen hergestellten Pulver nicht unwahrscheinlich ist, sind die Bedenken gegen ihre Richtigkeit bei der Erzeugung der Fäden nicht von der Hand zu weisen, da der Stickstoff mit geschmolzenem Metall in Berührung kommt und das Cadmium durch einen Druck von 3—4 Atm. herausgepreßt wird. Um die Verhältnisse durch einen Versuch zu klären, wurden in ein Adsorptionsgefäß aus Durobaxglas 150 g des im Hochvakuum destillierten Cadmiums im kompakten Zustande hineingebracht, worauf das Adsorptionsgefäß an eine Adsorptionsapparatur angesetzt wurde, die von H. Scharwächter[10]) beschrieben ist. Nachdem die Apparatur und das Cadmium im Adsorptionsgefäß auf einen Druck kleiner als 10^{-5} mm Hg evakuiert und reiner Stickstoff, wie er zu den Adsorptionsmessungen Verwendung fand, bis zu einem Druck von 189,6 mm — gemessen in einem Thermostaten bei einer Temperatur von 18° — eingeleitet worden war, wurde das Gefäß mit dem Cadmium nacheinander zuerst auf 200°, dann bis auf die kurz vor dem Schmelzpunkt liegende Temperatur von 315° und zuletzt bis auf 360° erhitzt, wobei nach jedem Erhitzen das Cadmium auf Zimmertemperatur abgekühlt, die Apparatur wieder in den Thermostaten gesetzt und der in der Apparatur herrschende Stickstoffdruck bei 18° gemessen wurde. Bei allen Messungen wurde der ursprünglich eingeleitete Druck von 189,6 mm Hg wieder gefunden, so daß wir den Schluß ziehen können, daß Stickstoff von Cadmium nicht gelöst wird und ebenso mit Cadmium nicht reagiert. Kürzlich angestellte Messungen von Kraechter zeitigten dasselbe Ergebnis. Dieser Befund steht auch mit den von A. Sieverts [11]) gemachten Versuchen über die Löslichkeit von N_2 in Cadmium in Einklang.

Ebenso wie beim Pulver war auch bei den Fäden der Nachweis notwendig, daß die Oberfläche der Fäden gasfrei war. Wie früher betont worden ist, war auf Grund von Beobachtungen bei Schmelz- und Destillationsversuchen der Verdacht aufgekommen, daß die unerwartet große Gasabgabe durch eine Reaktion des Cadmiums mit Bestandteilen des Glases hervorgerufen war. Um über diese Frage Klarheit zu gewinnen, wurde ein kompaktes Stück von destilliertem Cadmium in einem Gewicht von 40 g in einem Adsorptionsgefäß, das vorher entgast worden war, geschmolzen. Bis zum Schmelzpunkt blieb die Gasabgabe sehr gering. Begann jedoch das Cadmium bei einer Temperatur von 480° zu verdampfen und sich in dem aus dem Ofen ragenden Teil des Gefäßes niederzuschlagen, so nahm der Gasdruck stärker zu als zuvor und hielt an, als der Ofen langsam gesenkt wurde, so daß die ganze Gefäßwand von dem sich kondensierten Cadmium bedeckt wurde. Im Ganzen betrug die abgegebene Gasmenge 0,46 cm^3: sie bestand zu über 50 % aus CO_2. Durch dieses Verfahren wurde erreicht, daß bei einem abermaligem Schmelzen von Cadmium eine Reaktion zwischen diesem und dem Glase nicht mehr stattfinden konnte. Vor dem Abnehmen dieses so behandelten

Adsorptionsgefäßes wurde es mit Stickstoff gefüllt und darauf wurden unter Stickstoff 68,5 g Cadmiumfäden hineingebracht. Nachdem das Adsorptionsgefäß an die Apparatur angesetzt und evakuiert war, wurden die Fäden geschmolzen und zum größten Teil destilliert. Dabei ergaben die Druckmessungen mit dem Mc Leod bei abgestellter Diffusionspumpe nur geringe Druckzunahmen. Aus dem gesamten Versuchsmaterial, das beim Schmelzen und Destillieren des Cadmium gewonnen wurde, folgt weiter, daß das Metall bei einer geeigneten Destillation gasfrei zu erhalten ist und daß die Gasabgabe beim Umschmelzen von destilliertem Cadmium durch eine Reaktion mit den Bestandteilen des Glasrohres, das für das Umschmelzen benutzt wird, zustande kommt. Bei physikalischen Untersuchungen, für die reine Substanzen durch Destillation hergestellt werden müssen, ist auf die Reaktion zwischen der Substanz und dem Schmelzgefäß Obacht zu geben, wenn man nicht Gefahr laufen will, mit Substanzen zu arbeiten, die durch Reaktionsprodukte verunreinigt sind.

Spezifisches Gewicht.

Für die Berechnung des toten Raumes im Adsorptionsgefäß muß das spezifische Gewicht genau bekannt sein. Der Einfluß der Adsorption und vor allem der Chemosorption auf die Bestimmung des spezifischen Gewichts wurde mit der von F. Durau [2]) angegebenen Methode vermieden. Als Eichflüssigkeit dienten Kohlenwasserstoffe mit einem Siedepunkt zwischen 120—150°, die mit Schwefelsäure gereinigt, mit $CaCl_2$ getrocknet und darauf destilliert wurden. Der aus den Einzelwerten 0,73698; 0,73693; 0,73703; 0,73702; 0,73697 und 0,73690 gezogene Mittelwert 0,73697 weist auf die Genauigkeit der Methode hin. Da Raters [3]) bei der spezifischen Gewichtsbestimmung von Blei- und Zinnpulvern keine genügend übereinstimmenden Werte erhalten hatte, wurde darauf geachtet, daß die Cadmiumpulver und -fäden nicht mit Luft in Berührung kamen. Die spezifischen Gewichtsbestimmungen erfolgten ferner sofort nach Herstellung der Pulver und Fäden. In den Tabellen 3 und 4, in denen die eingewogenen Pulver- und Fädenmengen und die spezifischen Gewichte angegeben sind, treten starke Differenzen zwischen den einzelnen Bestimmungen auf. Auf Versuchsfehler, die durch Verdampfen der Eichflüssigkeit, fehlerhaftes Einsetzen der Pyknometerstöpsel und Temperaturänderungen des Thermostaten zustande kommen, können die starken Unterschiede in den spezifischen Gewichten nicht zurückgeführt werden; wurde nämlich ein Pyknometer nach der ersten Wägung erneut in den Thermostaten gestellt und nach einer mehr oder minder

langen Zeit, mitunter erst nach mehreren Tagen abermals gewogen, so wurden die unter 1. und 2. Wägung in den Tabellen 3 und 4 angegebenen Werte erhalten. Eine Erklärung für die stark differierenden Werte kann nicht gegeben werden. Gegen eine chemische Reaktion sprechen die chemische Trägheit der Kohlenwasserstoffe und die reproduzierten Wägungen; Adsorptionsmessungen an Eisen, Blei,

Tabelle 3

Bestimmungen des spezifischen Gewichts des Cd-Pulvers.

Verwendete Pulvermenge in gr	1. Wägungswerte für Cd + Eichflüssigkeit	Spez. Gewicht	2. Wägungswerte für Cd + Eichflüssigkeit	Spez. Gewicht
10,2800	87,9843	(8,7234)	87,9774	8,6545
21,8282	91,4360	8,6827	91,4357	8,6813
17,5342	97,7922	8,6966	97,7918	8,6943
27,0950	102,7335	8,6353	102,7344	8,6387
26,9555	104,0852	8,6451	104,0846	8,6420
27,0460	106,8721	8,6369	106,8710	8,6328
	Mittelwert:	8,6693	Mittelwert:	8,6572

gemeinsamer Mittelwert: 8,6633

Tabelle 4

Bestimmungen des spezifischen Gewichts der Cd-Fäden.

Verwendete Fädenmenge in gr	1. Wägungswerte für Cd + Eichflüssigkeit	Spez. Gewicht	2. Wägungswerte für Cd + Eichflüssigkeit	Spez. Gewicht
8,6810	79,3995	8,6468	79,400	8,6502
6,4700	87,6588	8,6269	87,6594	8,6339
13,7830	92,0373	8,6705	92,0374	8,6688
9,8285	91,1172	8,6022	91,1188	8,6161
4,7976	82,9626	8,6779	82,9624	8,6720
	Mittelwert:	8,6448	Mittelwert:	8,6482

gemeinsamer Mittelwert: 8,6465

Zinn und Cadmium mit CH_4, C_2H_6 und C_3H_8 zeigten eine reine Adsorption an, so daß auch bei den höher siedenden Kohlenwasserstoffen der Paraffinreihe nur eine Adsorption, dagegen keine Chemosorption oder Absorption zu erwarten ist. Berücksichtigt man, daß das Pulver aus einer großen Zahl kleiner Teilchen sich zusammensetzt, so müssen sich Hohlräume bei einzelnen Wägungen in gleichem Maße äußern. Da die spezifischen Gewichtsbestimmungen der Tabellen 3 und 4 praktisch zu gleicher Zeit ausgeführt worden sind, müßte der zwischen 64,5° und 64,9° liegende Umwandlungspunkt denselben Einfluß ausüben. Um der Gefahr zu entgehen, daß die Adsorptionsisothermen infolge der fehlerhaften Bestimmung des spezifischen Gewichts um einen bestimmten Betrag zu hoch oder zu tief verlaufen, wurde eine größere Anzahl von Messungen ausgeführt, um einen genügend exakten Mittelwert für das Pulver wie für die Fäden zu erhalten. Um diese Werte mit dem spezifischen Gewicht des kompakten Cadmiums zu vergleichen, wurde das spezifische Gewicht von im Vakuum geschmolzenem Cadmium zu 8,6469 und 8,6477 (Mittelwert 8,6473) und von gehämmertem Cadmium zu 8,6483 und 8,6491 (Mittelwert 8,6487) bestimmt, während der Mittelwert für die Fäden 8,6465 und für das Pulver, das aus gehämmertem Cadmium hergestellt war, 8,6633 betrug. Während die Mittelwerte des spezifischen Gewichts von im Vakuum geschmolzenen Cadmium (8,6473) und der Cadmiumfäden (8,6465) in guter Uebereinstimmung sind, ist die Differenz zwischen den Mittelwerten aus kompakten gehämmertem Cadmium (8,6487) und dem Cadmiumpulver (8,6633) bedeutend größer. Die im Landolt-Börnstein angegebenen Werte und eine nach Abschluß dieser Untersuchung ausgeführte Bestimmung liefern Werte, die mit den in dieser Abhandlung für vakuumgeschmolzenes kompaktes und gehämmertes kompaktes Cadmium benutzten Werten in Uebereinstimmung sind und zwar etwas kleiner, so daß der Mittelwert für das Cadmiumpulver als zu groß angesehen und für die Berechnung der Adsorptionsisothermen nicht verwandt wurde.

Die folgende Diskussion wird zeigen, daß die Adsorptionsmessungen mit einem richtigen Wert für das spezifische Gewicht ausgewertet worden sind. Wie aus den N_2-Messungen der Figur 7 (I u. II) hervorgeht, streuen die Meßpunkte um die Druckachse. Würde man einen größeren Wert als 8,6487 zu Grunde legen, so würden die durch die Meßpunkte gelegten Adsorptionsisothermen unterhalb der Druckachse liegen. Bei Verwendung des Mittelwertes aus den spezifischen Gewichtsbestimmungen für Pulver (8,6633) würde dieser Verlauf ausgeprägt in Erscheinung treten. Weiter ist die Annahme als berechtigt anzusehen, daß das spezifische Gewicht nicht kleiner als das des ungehämmerten Materials ist, da durch das Hämmern das spezifische Gewicht größer wird. Es läßt sich somit für das spezifische Gewicht ein Bereich angeben, der nach unten durch das spezi-

fische Gewicht des vakuumgeschmolzenen nicht bearbeiteten und kompakten Cadmiums und nach oben durch den Wert für das spezifische Gewicht begrenzt ist, bei dem die N_2-Adsorptionsisothermen mit der Druckachse zusammenfällt. Ein Vergleich dieser beiden Werte 8,6473 und 8,6487 zeigt, daß dieser Bereich gering ist. Würde man die Adsorptionsmessungen am Pulver statt mit dem Wert 8,6487 mit dem Wert 8,6473 auswerten, so würde die adsorbierte Menge bei einem Druck von 760 mm Hg um 0,007 cm^3, reduziert auf 0^0 und 760 mm Hg, größer sein. Wie die Besprechung der Versuchsergebnisse zeigen wird, haben die anderen Versuchsfehler auf den Verlauf der Isothermen einen größeren Einfluß.

Die Größen der Oberflächen der Fäden und des Pulvers.

Aus 159 mikroskopischen Dickebestimmungen wurde ein mittlerer Radius von 0,0875 mm errechnet, wobei die Werte für den kleinsten und größten Radius sich um 0,0016 mm voneinander unterschieden, aus Gesamtgewicht und spezifischem Gewicht ergab sich die Gesamtoberfläche der Fäden zu 1,62 m^2, wobei die Endflächen unberücksichtigt blieben. Im Einklang mit diesem Wert ergab eine Bestimmung aus Länge und Gewicht eines Faden und Gesamtgewicht und spezifischem eine Oberfläche von 1,73 m^2. Obwohl die Oberfläche unter dem Mikroskop glänzend und gleichmäßig erschien, muß es offen bleiben, inwieweit die wahre Oberfläche sich von der geometrisch bestimmten unterscheidet.

Um für die Oberflächengröße des Pulvers eine untere Grenze angeben zu können, wurden mehrere ausgewogene Pulvermengen ausgezählt. Aus diesen Zahlen und der in das Adsorptionsgefäß eingefüllten Pulvermenge ergab sich die gesamte Zahl aller Teilchen und daraus mit Hilfe des spezifischen Gewichts auch das Volumen eines einzelnen. Nach einer Anzahl von mikroskopischen Messungen wurde die durchschnittliche Form eines Teilchens als die eines kleinen Zylinders angenommen und unter dieser Annahme die Oberfläche des Pulvers zu 0,517 m^2 gefunden. Dieser Wert kann nur als eine untere Grenze für die Oberfläche angesehen werden; die wahre Oberfläche wird sicher einige Male größer gewesen sein als diese; denn das einzelne Pulverkorn erwies sich bei einer mikroskopischen Betrachtung als sehr stark zerklüftet.

Orientierende Vorversuche.

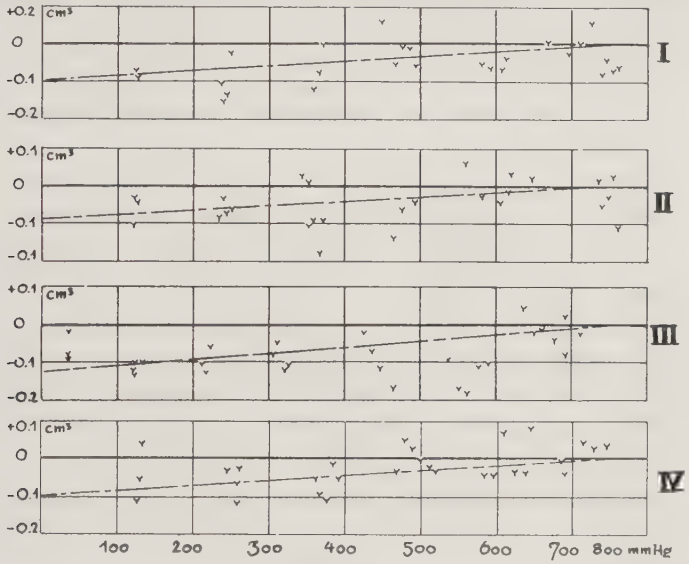
Nach Adsorptionsuntersuchungen an Eisen und an Salzen tritt mitunter zu einer Adsorption eines Gases noch eine Chemosorption hinzu, vor allem dann, wenn die Oberfläche den Einflüssen der Atmosphäre ausgesetzt war oder sie sich mit chemosorbierten Ver-

bindungen bereits bedeckt hatte, während eine unter N_2 hergestellte Oberfläche dasselbe Gas nur adsorbierte. Um eine Aenderung der mit viel Mühe hergestellten Oberflächen der Fäden und des Pulvers zu vermeiden, wurde durch Vorversuche festgestellt, bei welchen Gasen sich das Sorptionsgleichgewicht langsam einstellte. Da diese allmähliche Gleichgewichtseinstellung durch eine chemische Reaktion zwischen Gas und Cadmium zustande kommen kann, wurden mit diesen Gasen keine Messungen angestellt. Die Konstruktion der Apparatur und die Versuchsführung hat H. B. Scharwächter [10]) beschrieben. An einem unter N_2 hergestellten Cadmiumpulver stellte sich das Adsorptionsgleichgewicht bei den Gasen N_2, N_2O, C_2H_4, C_2H_2 und CH_3Cl augenblicklich ein. Beim CH_3Cl z. B. änderte es sich selbst nach einer Zeit von 357 Stunden nicht. Ein an der Luft hergestelltes Cadmiumpulver chemosorbierte CO_2, SO_2, C_2N_2 und CO, letzteres Gas jedoch in einem die Versuchsfehler kaum übersteigenden Betrage. Während sich das Sorptionsgleichgewicht bei CO nach etwa 24, bei CO_2 nach etwa 1500 Stunden einstellte und dann im Verlauf weiterer 800 Stunden konstant blieb, war die Aufnahme von SO_2 und C_2N_2 auch nach 4360 Stunden noch nicht beendet. Beim Erhitzen des Pulvers auf 200° in Gegenwart dieser Gase nahm die Gasbindung erheblich zu. Da ein unter N_2 hergestelltes Pulver für derartige Vorversuche nicht zur Verfügung stand und seine Herstellung langwierige Vorbereitungen erforderte, wurde von Adsorptionsmessungen mit den Gasen CO, CO_2, SO_2 und C_2N_2 an einer einwandfreien Oberfläche abgesehen. Es muß deshalb offen bleiben, ob diese Gase von einem unter N_2 hergestellten Cd-Pulver gleichfalls chemosorbiert werden. Diese eine Chemosorption eingehenden Gase wurden für die eigentlichen Adsorptionsuntersuchungen nicht verwandt. Zu bemerken wäre noch, daß H_2 von einem an der Luft hergestellten Cadmiumpulver rein adsorbiert wurde; das Adsorptionsgleichgewicht stellte sich sofort ein.

Versuchsapparatur und Versuchsführung.

Die für die nachstehenden Untersuchungen benutzte Adsorptionsapparatur ist von F. Durau [1]) beschrieben worden. Den Messungen lag die volumenometrische Methode zugrunde, bei der die gemessenen Adsorptionsisothermen durch Blindversuche korrigiert wurden. Da die Art der Versuchsführung bei den Blindversuchen möglichst dieselbe war wie bei den Adsorptionsmessungen, wurde bei denjenigen Adsorptiven, die in meßbarem Betrage adsorbiert wurden, punktweise korrigiert. F. Durau [1]) hat gezeigt, daß durch dieses Korrektionsverfahren die Adsorption des Adsorptivs an den Glaswänden, die Löslichkeit im Fett, die Kompression des Adsorptionsgefäßes durch die Atmosphäre und die Abweichung vom idealen

Gasgesetz vermieden wurden. In welcher Weise der Einfluß der Kompression auf den Verlauf der Isothermen eliminiert wurde, zeigen die folgenden Ausführungen. Das von F. Durau angegebene Verfahren [1] [7]), die Volumina der Adsorptions- und Blindgefäße zu bestimmen, besteht darin, daß ein Blindversuch d. h. ein Versuch, der genau so wie ein Adsorptionsversuch ausgeführt wird, nur daß das Adsorbens fehlt, angestellt und für die Berechnung ein angenähertes Volumen verwendet wird. Wenn man das Volumen richtig geschätzt hat und wenn die oben genannten 4 Faktoren keinen Einfluß ausüben, so müssen die Meßpunkte um die Abszissenachse streuen. Da auf Grund ausgedehnter Messungen bei Verwendung von N_2 als Adsorptiv eine Adsorption an den Wänden und eine Fettlöslichkeit



Figur 6

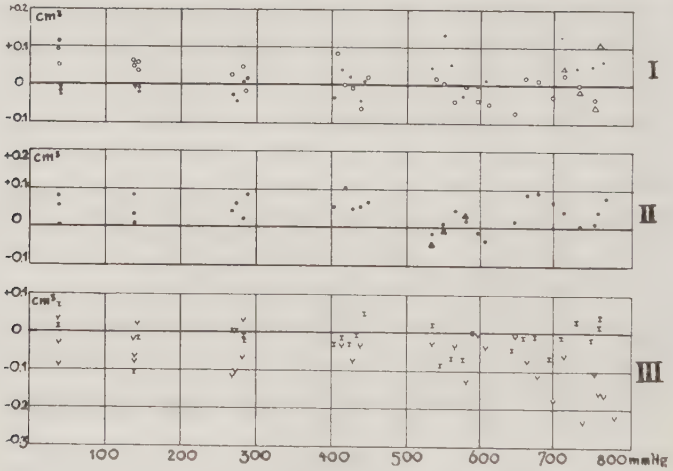
Blindversuche mit N_2 zur Volumenbestimmung der Adsorptions-, bzw. Blindgefäße

I und II für Adsorptionsgefäß für Fädenmessungen
III „ Blindgefäß „ „
IV „ Adsorptionsgefäß „ Pulvermessungen

Zeichenerklärung siehe Seite 63

nicht vorhanden sind und weiter die Abweichung vom idealen Gasgesetz bei Adsorptionsmessungen weniger als die Versuchsfehler in Erscheinung tritt, so können wir auf eine Kompression des Adsorptionsgefäßes durch die Atmosphäre schließen, wenn die durch die Meßpunkte gezogene Blindkurve nicht durch den Nullpunkt geht. Sind die N_2-Mengen auf einen Druck von 760 mm Hg reduziert, so

ist aus der mit einem angenähert berechneten Volumen erhaltenen Kurve die Korrektion für das Volumen so zu wählen, daß die Blindkurven bei Voraussetzung einer Kompression die Abszissenachse bei einem Druck von 760 mm Hg schneidet. Auf die Notwendigkeit eines derartigen Verfahrens weisen Versuche dieser Abhandlung hin. In der Figur 6 unter I und II sind die Blindversuche angeführt, durch die das Volumen des leeren Adsorptionsgefäßes für die Fädenmessungen bestimmt worden ist. Einen gleichartigen Verlauf zeigt die unter IV gezeichnete Blindkurve der Figur 6, mit der das Volumen des leeren Adsorptionsgefäßes für Messungen am Pulver bestimmt wurde. Zwar muß hier bemerkt werden, daß zwei vorher aufgenommene Blindversuche zur Bestimmung des Volumens des Adsorptionsgefäßes für die Pulvermessungen den Verlauf des Versuchs IV der Figur 6 nicht zeigten und allem Anschein nach Versuchsfehler auf ihren Verlauf Einfluß hatten, da dieser Verlauf der Blindkurven durch an anderer Stelle beschriebene Versuche sicher gestellt ist. Während die Blindkurven mit dem leeren Blindgefäß für die Fäden-



Figur 7

I. 1. N_2-Isotherme am Pulver 2. N_2-Isotherme am Pulver
II. N_2-Isotherme an erhitztem Pulver
III. 1. Blindversuch mit N_2 2. Blindversuch mit N_2

Zeichenerklärung siehe Seite 63

messungen die Kompression, wie es aus Figur 6 unter III ersichtlich ist, gleichfalls anzeigte, war eine Kompression des Blindgefäßes für die Pulvermessungen, wie es aus 2 Versuchen in der Figur 7 unter III zum Ausdruck kommt, kleiner als die Versuchsfehler betragen, da die Meßpunkte um die Druckachse schwanken. Der Einfluß der Kompression durch die Atmosphäre kommt um so weniger zur Geltung, je kleiner das Volumen des Adsorptionsgefäßes ist, je stär-

ker die Glaswandungen gewählt werden und je geringer der Durchmesser des Adsorptionsgefäßes ist. Auf Grund des Verlaufs der Blindkurven in den Figuren 6 unter I, II, III und IV sind die gemessenen Adsorptionsisothermen an den Fäden und den Pulvern und ebenso die Blindversuche für die Fadenmessungen zu korrigieren. Die Korrektur der Fadenmessungen würde sich erübrigen, wenn die Kompression des Adsorptions- und Blindgefäßes dieselbe wäre. Hier kommt die Berechtigung der von F. Durau [7]) erwähnten Forderung zum Ausdruck, daß Adsorptionsgefäß und Blindgefäß von der gleichen Form, derselben Glasart und der gleichen Wandstärke sein sollen und daß das Blindgefäß mit derselben Menge Adsorbens in kompakter Form mit einer möglichst kleinen Oberfläche zu füllen ist. Die Kompression der Adsorptions- und Blindgefäße wurde eliminiert, indem die gemessenen Adsorptionsisothermen und Blindkurven mit den entsprechenden Kurven der Figur 6 korrigiert wurden.

Meßgenauigkeit.

Während bei Verwendung poröser Adsorbentien wie Kohle große Oberflächen für die Adsorption zur Verfügung stehen, lassen sich aus kompakten Materialien nach den heute bestehenden Methoden Oberflächen von einer derartigen Größe nicht herstellen; weiter kommt hinzu, daß der tote Raum des gepulverten Adsorbens groß gegenüber dem Volumen des Adsorbens selbst ist. Bei dem durch Fräsen hergestellten Cadmiumpulver betrug der tote Raum im Adsorptionsgefäß 191,468 cm^3, während das Volumen des Pulvers selbst 41,652 cm^3 betrug. Noch ungünstiger waren die Verhältnisse bei den Fäden. In dem Abschnitt: „Die Größe der Oberflächen der Fäden und des Pulvers" ist darauf hingewiesen worden, daß die dort angegebenen Mindestoberflächen, vor allem beim Pulver infolge der zerklüfteten Form der Pulverkörner zu klein sind. Für die Diskussion der Meßgenauigkeit soll angenommen werden, daß die Pulveroberfläche viermal so groß ist wie oben angegeben, während für die Fäden der dort angegebene Wert, der gleichfalls kleiner als der wahre Wert sein wird, Verwendung finden soll. Der Durchmesser der Adsorptivmoleküle N_2, C_3H_8 und CH_3Cl wurde nach der Formel

$$d = \sqrt[3]{\frac{M}{\rho \cdot s}} \cdot 1.326 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

berechnet, in der M das Molekulargewicht, s die Dichte im flüssigen Zustande und $1{,}326 \cdot 10^{-8}$ ein Zahlenfaktor sind. Letzterer charakterisiert die Anordnung der Moleküle in dichtester Kugelpackung. Für den Durchmesser des N_2-Moleküls erhält man bei Verwendung der Dichte im kritischen Punkt $s = 0{,}31096$ den Wert $5{,}94 \cdot 10^{-8}$ cm, während bei Benutzung der Dichte $s = 0{,}8622$, gemessen bei der Tem-

peratur von — 208,36° C ein Wert von 4,23 . 10^{-8} cm sich ergibt. Beim Propan wurde mit der Dichte s = 0,505 bei 18° der Durchmesser zu 5,88 . 10^{-8} cm gefunden; für den Durchmesser des CH_3Cl-Moleküls wurde mit Hilfe der Dichte s = 0,918 bei 18° der Wert 5,04 . 10^{-8} cm berechnet. Machen wir die Annahme, daß die adsorbierten Moleküle sich in der Oberflächenschicht in demselben Zustande wie in der kondensierten Phase befinden, so sind 0,210 cm^3, bzw. 0,416 cm^3 N_2- und 0,292 cm^3 CH_3Cl-Moleküle erforderlich, um die oben angenommene Pulveroberfläche mit einer monomolekularen Schicht zu bedecken, während für die Ausbildung einer monomolekularen Schicht bei den Fäden 0,165 cm^3, bzw. 0,325 cm^3 N_2- und 0,168 cm^3 C_3H_8-Moleküle erforderlich sind. Da die Gasmengen in der Adsorptionsapparatur sich bei den Messungen am Pulver bei einem toten Volumen von 191,468 cm^3 und einem Fehler bei der Druckbestimmung von 0,2 mm Hg auf 0,048 cm^3 oder 1,33 . 10^{18} Moleküle bestimmen lassen, so kann, selbst wenn man dieser Berechnung den größten errechneten Molekülduchmesser d = 5,94 . 10^{-8} zugrunde legt, noch eine Bedeckung der Oberfläche von 23 % gemessen werden. Bei den Adsorptionsmessungen an den Fäden beträgt bei einem Volumen von 213,092 cm^3 die Meßgenauigkeit bei derselben Betrachtungsweise wie für Pulver 32 % einer monomolekularen Schicht. Diese Ausführungen weisen darauf hin, daß eine Steigerung der Meßgenauigkeit sich erreichen läßt, wenn neben der fehlerhaften Druckbestimmung die Oberflächen der Adsorbentien vergrößert und der tote Raum innerhalb des Adsorbens verkleinert werden. Während diese Forderung bei Verwendung von Fäden nicht erfüllt werden kann, müßte das Pulver aus kompaktem Material nach einer anderen Methode als durch Fräsen, das ein locker gelagertes Pulver ergibt, hergestellt werden.

Meßergebnisse.

A. Messungen an nicht erhitztem Pulver.

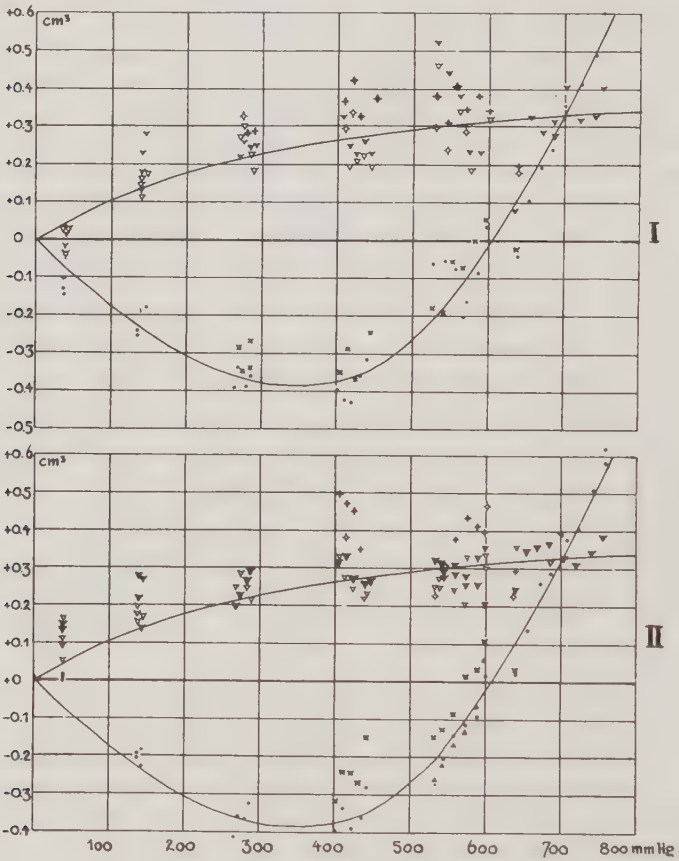
Das unter N_2 durch Fräsen hergestellte Pulver wurde tagelang evakuiert, bis mit einem Mc Leod ein Druck kleiner als 10^{-5} mm Hg gemessen wurde. Ein Entgasen durch Erhitzen wurde erst vorgenommen, nachdem eine Reihe von Adsorptionsisothermen gemessen worden war, um die Oberflächenbeschaffenheit, wie sie durch das Fräsen erhalten wurde, nicht zu verändern. Da N_2 selbst mit geschmolzenem Cadmium nicht reagiert und sich in ihm nicht löst, sondern nach weiter unten stehenden Versuchen rein adsorbiert wird und das Pulver bei der Herstellung vor der Berührung mit der Luft bewahrt worden war, so war zu erwarten, daß schon durch bloßes Evakuieren bei Zimmertemperatur eine gasfreie Oberfläche erhalten

wurde. In Fig. 7 sind in dem obersten Abschnitt I die beiden N_2-Isothermen eingezeichnet. Ein Vergleich der Lage der Meßpunkte der ersten Isotherme mit der der Meßpunkte der zweiten Isotherme weist auf die befriedigende Reproduzierbarkeit hin. Die letzten Messungen des zweiten Versuchs wurden nach ihrem Abschluß unmittelbar wiederholt und ergaben Meßpunkte innerhalb des Streubereichs. Es soll noch bemerkt werden, daß die Meßpunkte der vorstehenden beiden N_2-Isothermen mit Hilfe der in Figur 6 unter IV gezeichneten Messungen korrigiert worden sind, um die Kompression des Adsorptionsgefäßes durch die Atmosphäre zu eliminieren. Figur 7 unter III gibt die Lage der Meßpunkte der beiden Blindversuche wieder. Sieht man von den letzten Meßpunkten des ersten Versuches ab, so ist die Reproduzierbarkeit der Messungen als hinreichend zu bezeichnen. Aus der Lage der Meßpunkte kann geschlossen werden, daß das Blindgefäß keine meßbare Kompression durch die Atmosphäre erlitten hat und daß eine Abweichung des Stickstoff vom idealen Gasgesetz in meßbarer Größe nicht in die Erscheinung getreten ist. Vergleicht man die N_2-Isothermen mit den N_2-Blindversuchen, so folgt einwandfrei, daß bei jedem Druck die adsorbierte Menge zu klein war, um gemessen werden zu können.

Eingehende Messungen wurden mit Methylchlorid angestellt, da bei diesem Gas der Einfluß des Dipolmomentes auf die Adsorption untersucht werden sollte und außerdem eine meßbare Adsorption des höheren Siedepunktes dieses Gases wegen eher zu erwarten war. Es wurden Messungen bei den Temperaturen 15°, 18° und 20° ausgeführt, um festzustellen, ob eine Temperaturabhängigkeit schon bei diesen geringen Temperaturdifferenzen in Erscheinung trat, da durch ihren Nachweis die Messungen an Ueberzeugungskraft gewinnen würden.

Die beiden bei 18° angestellten gemessenen Adsorptionsisothermen sind in Figur 8 unter I und II dargestellt, während die Meßpunkte der beiden Blindkurven in Figur 9 unter I wiedergegeben sind. Der Vergleich der Lage entsprechender Meßpunkte zueinander weist auf eine gute Reproduzierbarkeit der Messungen hin. Um die korrigierten Adsorptionsisothermen aus den gemessenen, in denen der Einfluß der auf den Seiten 22 und 23 genannten Faktoren enthalten ist, zu gewinnen, ist jeder Meßpunkt der beiden in Figur 8 unter I und II gemessenen Isothermen mit den entsprechenden Meßpunkten der beiden in Figur 9 unter I gezeichneten Blindversuche korrigiert worden. Die Anwendung dieses Verfahrens war möglich, da die Versuchsführung bei den Adsorptions- und Blindversuchen in großer Annäherung die gleiche war. Man erhält aus den zwei gemessenen Isothermen und den zwei Blindversuchen vier korrigierte Kurven durch Kombination jeder gemessenen Adsorptionsisotherme mit jeder Blindkurve. Die im Gegensatz zu den Meßpunkten der gemessenen

Adsorptionsisothermen und Blindversuchen größere Streuung wird dadurch bedingt, daß sich die Meßfehler bei irgend einem Punkt des Adsorptions- und Blindversuches mitunter in demselben Sinne äußern und dadurch der Fehler bei den korrigierten Meßpunkten doppelt so groß sein kann. Zieht man durch den Schwarm der in Figur 8 unter I und II dargestellten Meßpunkte die Adsorptionsiso-



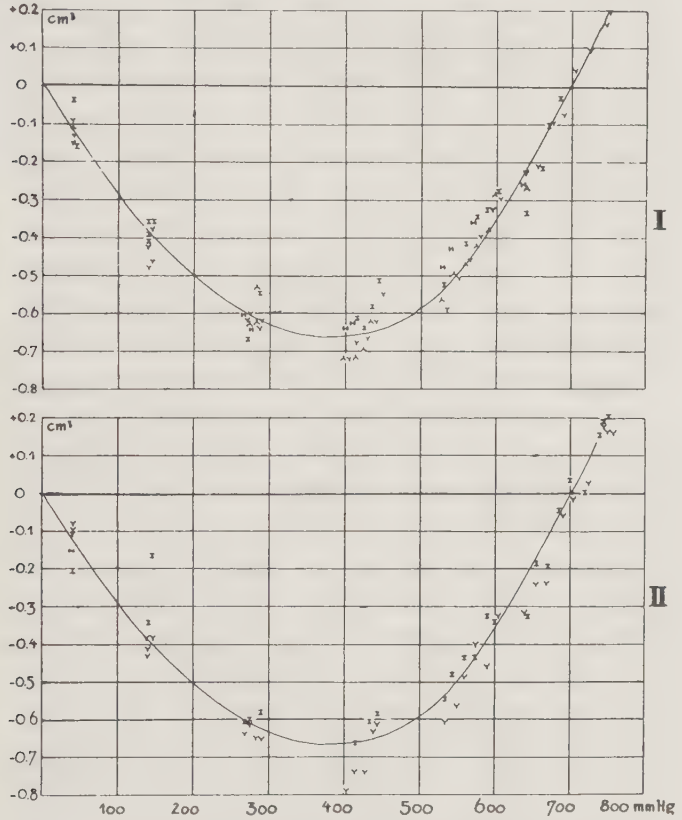
Figur 8

I. 1. CH_3Cl-Versuch am Pulver bei der Temperatur T = 291,15
II. 2. CH_3Cl-Versuch am Pulver bei der Temperatur T = 291,15

Zeichenerklärung siehe Seite 63

thermen, so erhält man zwei in großer Annäherung sich deckende Kurven. Da die Adsorption gering ist — bei 700 mm Hg werden ca 0,33 cm^3, reduziert auf 0° und 760 mm Hg, adsorbiert — so muß unter Berücksichtigung der Streuung der Meßpunkte offen bleiben, ob die Adsorptionsisothermen geradlinig oder gekrümmt verlaufen.

Aus der Lage der korrigierten Meßpunkte der Rückversuche zu denen der Hinversuche muß auf eine reine Adsorption geschlossen werden. Dafür sprechen auch Wiederholungsmessungen der Adsorptionsgleichgewichte, die bei der in Figur 8 unter II gezeichneten gemessenen Isotherme in einem Druckbereich von 500—600 mm Hg nach einigen Minuten ausgeführt wurden und die innerhalb der Versuchsfehler die gleiche Lage der ursprünglichen Meßpunkte ergaben.



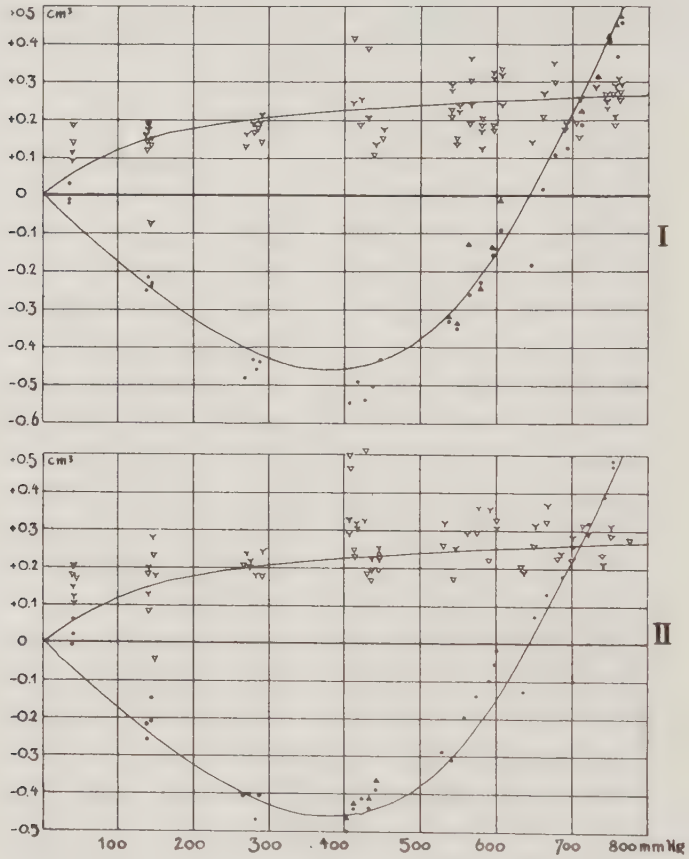
Figur 9

I. 1. Blindversuch mit CH_3Cl bei der Temperatur T = 291,15
2. „ „ „ „ „ „ = 291,15
II. 1. Blindversuch mit CH_3Cl bei der Temperatur T = 293,15
2. „ „ „ „ „ „ = 293,15

Zeichenerklärung siehe Seite 63

In genau derselben Weise sind auch die Adsorptionsmessungen, die bei 20° ausgeführt wurden, ausgewertet. Es können auch hier dieselben Schlußfolgerungen gezogen werden. Die zwei gemessenen und die vier korrigierten Adsorptionsisothermen sind in der Figur 10

unter I und II und die beiden Blindversuche in Figur 9 unter II dargestellt. Aus den anschließend ausgeführten Wiederholungsmessungen kann man schließen, daß sich das Adsorptionsgleichgewicht schnell ausbildet.



Figur 10

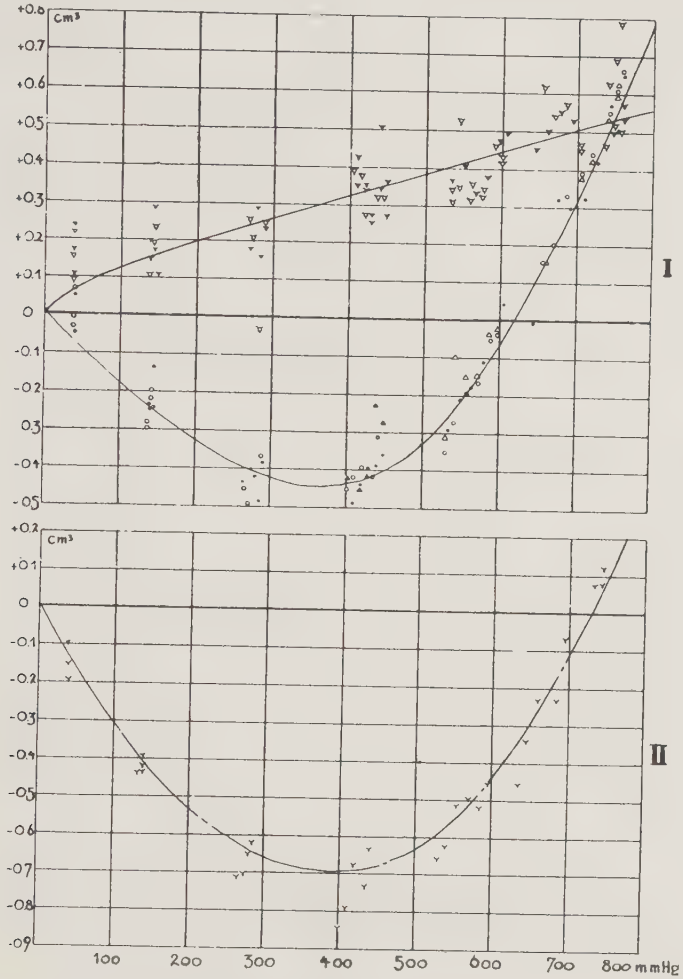
I. 1. CH_3Cl-Versuch am Pulver bei der Temperatur T = 293,15

II. 2. CH_3Cl-Versuch am Pulver bei der Temperatur T = 293,15

Zeichenerklärung siehe Seite 63

Die beiden gemessenen Adsorptionsisothermen, welche bei 15° ausgeführt wurden, sind in Figur 11 unter I gezeichnet. Beim ersten Versuch wurden in dem Druckbereich von 410—450 mm Hg Wiederholungsmessungen nach ca 2 Stunden und beim zweiten in den Druckbereichen von 530—600 mm Hg und 700—750 mm Hg Wiederholungsmessungen nach einigen Minuten durchgeführt, die mit den ursprünglichen Meßpunkten die gleiche Lage zeigten. Es stand im

übrigen nur ein Blindversuch zur Verfügung, der in Figur 11 unter II eingezeichnet ist. Ein zweiter mißlang, weil infolge der höheren Zimmertemperatur die Temperatur des Thermostaten, in dem sich



Figur 11

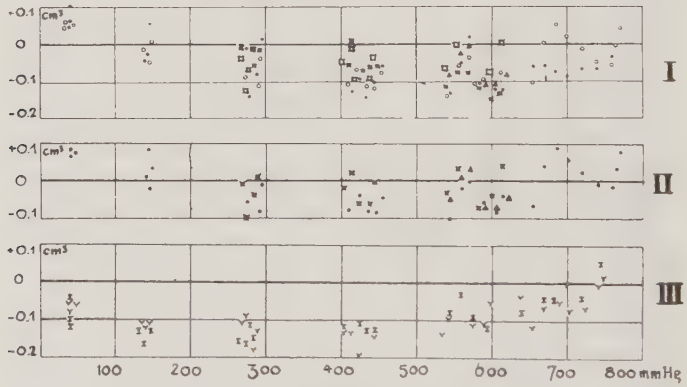
I. 1. CH_3Cl-Versuch am Pulver bei der Temperatur T = 288.15
2. „ „ „ „ „ „ = 288,15
II. Blindversuch mit CH_3Cl bei der Temperatur T — 288,15

Zeichenerklärung siehe Seite 63

die Meßvorrichtung befand, schwer konstant gehalten werden konnte. Ein Vergleich der korrigierten Meßpunkte der beiden Versuche zeigt, daß sie in demselben Streubereich liegen.

Vergleicht man nun den Verlauf der korrigierten Adsorptionsisothermen der Figur 8 unter I und II, der Figur 10 unter I und II und der Figur 11 unter I miteinander, so kommt die Temperaturabhängigkeit der Adsorption klar zur Geltung, obwohl der Temperaturunterschied nur 3° bzw. 2° betrug.

Die im Anschluß an die CH_3Cl-Messungen ausgeführten Versuche mit CH_4 sind in Figur 12 dargestellt, wobei unter I die beiden gemessenen Adsorptionsisothermen und unter III die beiden Blindkurven gezeichnet sind. Die Korrektion der gemessenen Isothermen mit den Blindversuchen ist unterblieben, da die Uebersichtlichkeit leiden würde. Ein Vergleich der gemessenen Adsorptionsisothermen mit den Blindversuchen weist infolge der nur wenig tieferen Lage der Meßpunkte der Blindversuche auf eine wenn auch sehr geringe Adsorption hin. Die Lage der Meßpunkte der beiden Rückversuche und der beim ersten Versuch nach einigen Minuten angestellten Wiederholungsmessungen spricht für eine reine Adsorption.



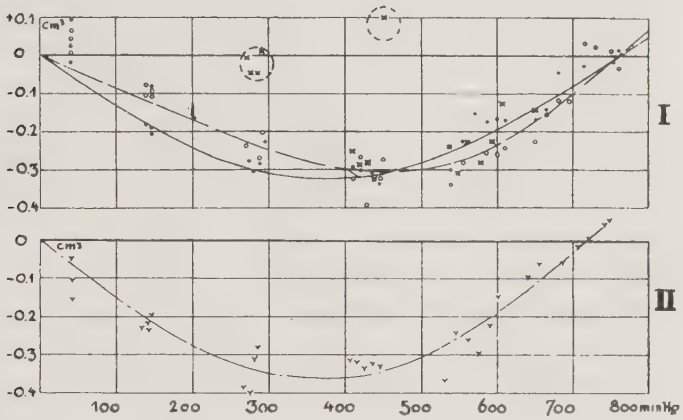
Figur 12

I. 1. CH_4-Versuch am Pulver, T = 291,15
2. „ „ „ = 291,15
II. CH_4-Versuch an erhitztem Pulver, T = 291,15
III. 1. Blindversuch mit CH_4, T = 291,15
2. „ „ „ = 291,15

Zeichenerklärung siehe Seite 63

Ein Vergleich der beiden in Figur 13 unter I dargestellten gemessenen C_2H_6-Adsorptionsisothermen mit der in Figur 13 unter II gezeichneten Blindkurve ergibt wieder eine sehr geringe Adsorption. Wegen der Reversibilität der Messungen und der schnellen Einstellung des Adsorptiongleichgewichtes ist auf eine reine Adsorption zu schließen. Die durch einen Kreis umrahmten Meßpunkte fallen heraus, allem Anschein nach durch Versuchsfehler bedingt.

Im Gegensatz zu der kaum meßbaren Adsorption von CH_4 und C_2H_6 war beim C_3H_8 eine Adsorption einwandfrei festzustellen, wie die durch die korrigierten Meßpunkte der Figur 14 gelegten Kurven zeigen, die dadurch erhalten wurden, daß die beiden gemessenen Adsorptionsisothermen, die ebenfalls in Figur 14 eingezeichnet sind, mit den Meßpunkten des in Figur 14 eingetragenen Blindversuchs korrigiert wurden. Die nach $2^1/_4$ Stunden ausgeführten Wiederholungsmessungen zeigten, daß das Adsorptionsgleichgewicht sich sofort ausbildete. Bemerkt soll noch werden, daß jede der beiden korrigierten Adsorptionsisothermen auf einem besonderen Blatt für sich allein gewonnen wurde, worauf sie dann in Figur 14 übertragen wurden.



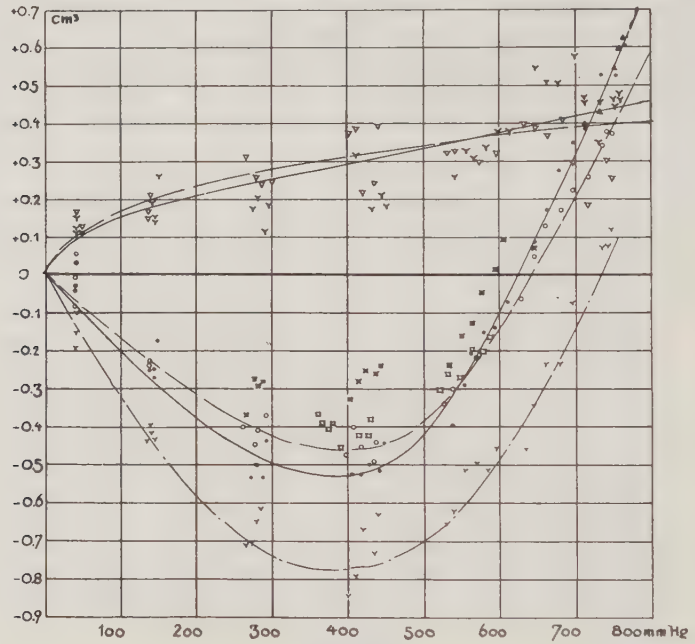
Figur 13

I. 1. C_2H_6-Versuch am Pulver, T = 291,15
2. „ „ „ = 291,15
II. Blindversuch mit C_2H_6, T = 291,15

Zeichenerklärung siehe Seite 63

Beim C_2H_4 ergibt ein Vergleich der in Figur 15 unter I dargestellten gemessenen Adsorptionsisotherme mit dem unter II gezeichneten Blindversuch praktisch keine Adsorption, während der Vergleich der zweiten unter I dargestellten gemessenen Adsorptionsisotherme mit der gleichen Blindkurve auf eine geringe Adsorption schließen läßt. Welche von den beiden gemessenen Adsorptionsisothermen als richtig anzusehen ist, muß dahingestellt bleiben. Immerhin zeigen beide Versuche eine reine Adsorption an, da die Meßpunkte der Hin- mit denen der Rückversuche sich decken.

Ein Vergleich der beiden in Figur 16 unter I gemessenen C_2H_2-Adsorptionsisothermen mit der unter II dargestellten Blindkurve läßt eine sehr schwache Adsorption erkennen. Auf Grund der nach $2^3/_4$ Stunden ausgeführten Wiederholungsmessungen und aus der Lage der Meßpunkte der Rückversuche zu denen der Hinversuche ergibt sich, daß auch dieses Gas rein adsorbiert worden ist.



Figur 14

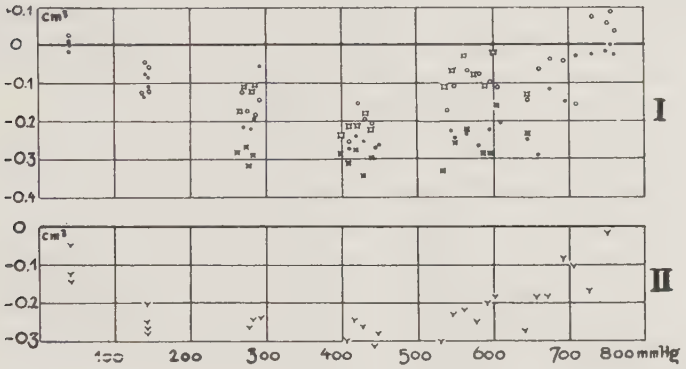
1. C_3H_8-Versuch am Pulver, T = 291,15
2. C_3H_8-Versuch am Pulver, T = 291,15
3. C_3H_8-Blindversuch, T = 291,15

Zeichenerklärung siehe Seite 63

Aus den Meßpunkten der in Figur 17 unter I dargestellten beiden gemessenen N_2O-Adsorptionsisothermen und den Meßpunkten der beiden in gleicher Figur unter III gezeichneten Blindversuche folgt eine schwache Adsorption und auf Grund der Rückversuche und der nach einer Stunde erfolgten Wiederholungsmessungen eine reine Adsorption.

Nimmt man an, daß Wasserstoff ebenso wie Stickstoff rein adsorbiert wird, so ist zu erwarten, daß das erstere Gas infolge seines noch tieferen Siedepunktes nicht in meßbarer Weise adsor-

biert wird, da beim Stickstoff eine Adsorption nicht gemessen werden konnte. Die in Figur 18 gezeichneten Messungen mit H_2 bestätigten diesen Schluß und bewiesen gleichzeitig die Richtigkeit der gemachten Voraussetzungen, daß weder eine Ab- noch eine Chemosorption dieses Gases eintrat, da die Meßpunkte des Hin- und Rückversuchs in dem durch die Meßgenauigkeit begrenzten Bereich zusammenfielen. Da ein zweiter Versuch zwecks Reproduktion nicht angestellt wurde, soll die mit steigendem Druck abfallende Lage der Meßpunkte zur Druckachse nicht besprochen werden.



Figur 15

I. 1. C_2H_4-Versuch am Pulver, T = 291,15

2. „ „ „ = 291,15

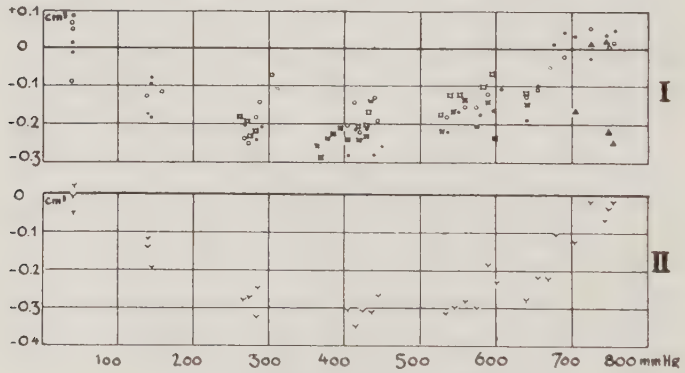
II. C_2H_4-Blindversuch, T = 291,15

Zeichenerklärung siehe Seite 63

Anschließend wurde nachgeprüft, ob die Oberflächenbeschaffenheit sich infolge der bisher ausgeführten Adsorptionsmessungen geändert hatte. Zu diesem Zweck wurde nochmals eine CH_3Cl-Isotherme bei 18° aufgenommen, deren Meßpunkte in Figur 19 gezeichnet sind. Die anschließend erfolgten Wiederholungsmessungen sind als ▲ besonders hervorgehoben. Die einzelnen Meßpunkte dieses Versuchs wurden mit den in Figur 9 unter I gezeichneten Blindkurven punktweise korrigiert und liefern dadurch zwei korrigierte Isothermen, die innerhalb der Meßgenauigkeit zusammenfallen. Sie verlaufen unter den bereits früher gewonnenen und in Figur 8 unter I und II gezeichneten Kurven, jedoch so wenig, daß eine Aenderung der Oberflächenbeschaffenheit nicht mit Sicherheit angenommen werden kann.

B. Messungen am erhitzten Cadmiumpulver.

Obwohl der Nachweis erbracht worden war, daß N_2 selbst mit geschmolzenem Cadmium nicht reagiert und sich auch nicht in ihm löst, so läßt sich gegen die eben beschriebenen Versuche dennoch der Einwand erheben, daß die bisherigen Messungen nicht an einer gasfreien Oberfläche angestellt wurden, weil die Entgasung bei Zimmertemperatur und nicht bei gleichzeitigem Erhitzen des Adsorbens erfolgt war. Um diesen Einwand zu entkräften, wurde das Pulver auf 175° erhitzt und 10 Stunden lang auf dieser Temperatur gehalten, wobei die frei werdenden Gase durch eine Diffusionpumpe entfernt wurden. Auch nach Abstellen des zum Heizen benutzten elektrischen Ofens blieb die Pumpe im Betrieb, bis das Pulver auf Zimmertemperatur sich abgekühlt hatte. Auf Grund von laufend angestellten Druckmessungen kann gesagt werden, daß der Betrag der dabei frei gewordenen Gase sehr gering war.



Figur 16

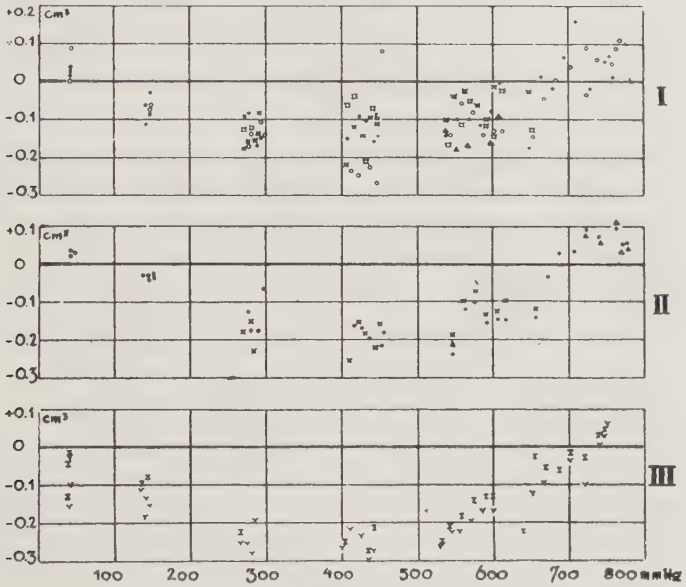
I. 1. C_2H_2-Versuch am Pulver, T = 291,15
2. „ „ „ „ 291,15
II. C_2H_2-Blindversuch. T = 291,15

Zeichenerklärung siehe Seite 63

Der nach dem Erhitzen des Pulvers als erster ausgeführte CH_3Cl-Versuch ist infolge eines nach der vierten Meßserie erfolgten Versuchsfehlers nicht zu verwenden; bemerkt soll jedoch werden, daß die Meßpunkte der vier ersten Meßserien sich innerhalb der Versuchsfehler mit den vier ersten Meßserien der beiden in Figur 8 unter I und II dargestellten gemessenen Adsorptionsisothermen decken.

Es ist zu erwarten, daß die Versuche mit N_2O, CH_4 und N_2 am erhitzten Pulver infolge der geringen Adsorption von den Messungen am nicht erhitzten sich nicht unterscheiden werden. Ein Vergleich

des in Figur 17 unter II dargestellten N_2O-Versuchs am erhitzten Pulver mit den unter I der gleichen Figur wiedergegebenen gemessenen Adsorptionsisothermen an nicht erhitztem Pulver zeigt, daß die Meßpunkte in ihrer Lage innerhalb der Versuchsfehler zusammenfallen. Ebenso zeigt ein Vergleich der in Figur 12 unter II angeführten CH_4-Messungen an erhitztem Pulver mit den unter I der gleichen Figur angegebenen Messungen am nicht erhitzten Pulver volle Uebereinstimmung. Die Meßpunkte des Stickstoffversuchs (Figur 7 unter II) an erhitztem Pulver liegen zwar fast alle ein wenig über der Druckachse, berücksichtigt man jedoch die Streuung der Meßpunkte der in der gleichen Figur unter I dargestellten N_2-Versuche an nicht erhitztem Pulver, so wird man der höheren Lage der Meßpunkte keine Bedeutung beimessen.



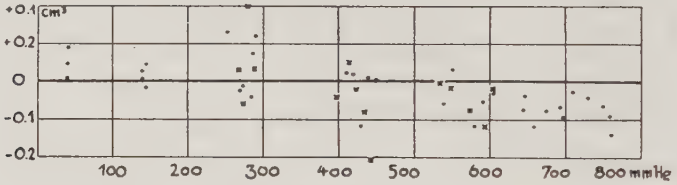
Figur 17

I. 1. N_2O-Versuch am Pulver, T = 291,15
2. „ „ „ = 291,15
II. N_2O-Versuch am erhitzten Pulver, T = 291,15
III. 1. N_2O-Blindversuch, T = 291,15
2. „ = 291,15

Zeichenerklärung siehe Seite 63

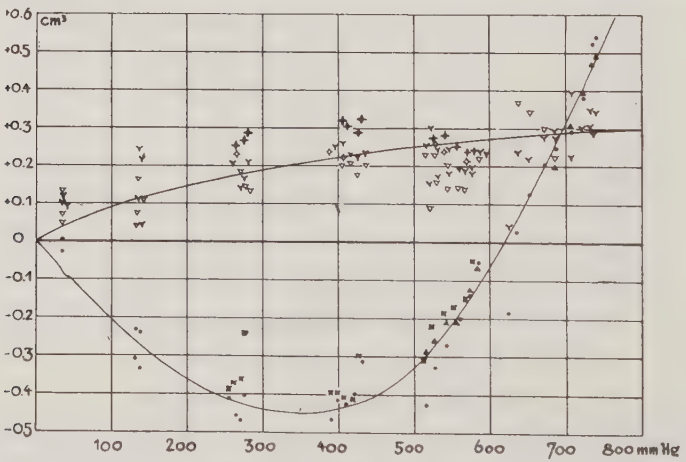
Die Frage, ob das erhitzte Pulver ein anderes Adsorptionsvermögen besitzt als das nicht erhitzte, wurde beim C_3H_8 wegen der dort meßbaren Adsorption zu beantworten gesucht. In Figur 20 sind

die gemessenen und die mit Hilfe des Blindversuchs in Figur 14 korrigierten Meßpunkte dargestellt. Die durch die Meßpunkte gezogene Adsorptionsisotherme hat einen steileren Anfangsverlauf und verläuft im ganzen etwas höher als die in Figur 14 gezeichneten, jedoch reicht dieses Versuchsmaterial nicht aus, um zu entscheiden, ob die stärkere Gasbindung reell ist und erst recht nicht, um eine überzeugende Erklärung zu geben, wie die stärkere Gasaufnahme zustande kommt.



Figur 18
H_2-Versuch am Pulver, T = 291,15
Zeichenerklärung siehe Seite 63

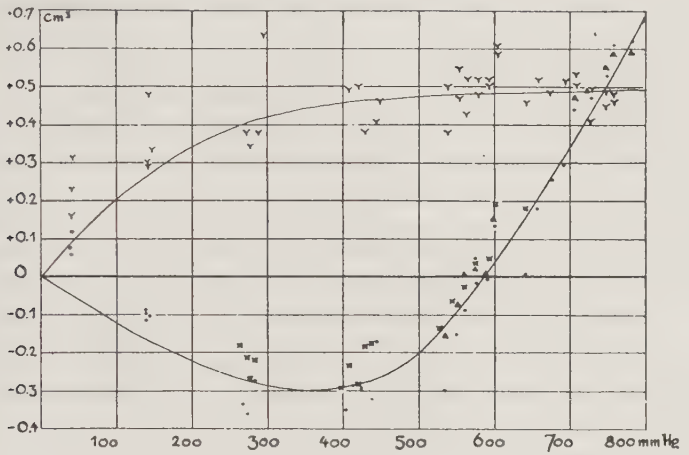
Inwieweit die Oberflächenbeschaffenheit des Pulvers durch das Erhitzen geändert worden war — Cadmium besitzt zwischen 64,5° und 64,9° einen Umwandlungspunkt — ist wegen des nicht genügend



Figur 19
CH_3Cl-Versuch nach Abschluß der Messungen am nicht erhitzten Pulver, T = 291,15
Zeichenerklärung siehe Seite 63

großen Versuchsmaterials und der zu geringen Meßgenauigkeit nicht zu entscheiden. Ebenso wie aus den Propanmessungen am nicht erhitzten Pulver folgt auch aus den am erhitzten Pulver gewonnenen

Ergebnissen eine reine Adsorption und eine schnelle Ausbildung des Adsorptionsgleichgewichtes; dafür sprechen die Lage der Meßpunkte des Rückversuchs zu denen des Hinversuchs und die nach einigen Minuten erfolgten Wiederholungsmessungen.



Figur 20
C_3H_8-Versuch am erhitzten Pulver, T = 291,15
Zeichenerklärung siehe Seite 63

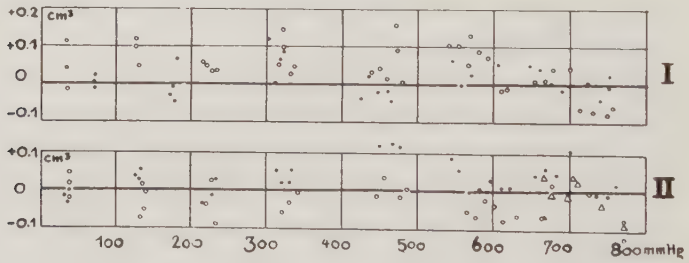
C. Messungen an nicht erhitzten und erhitzten Cadmiumfäden.

Würde man bei der Berechnung der Adsorption die durch Wägen festgestellte Fädenmenge zugrunde legen, so würde sich bei bei einem Druck von 760 mm Hg eine adsorbierte N_2-Menge von + 1,085 cm^3, reduziert auf 0° und 760 mm Hg, ergeben, während die adsorbierte Menge bei C_3H_8 nur + 2,285 cm^3 betragen würde. Dieses Ergebnis läßt vermuten, daß bei den Wägungen der Fädenmenge ein Fehler unterlaufen war. Um aber die Adsorptionsmessungengen auswerten zu können, ist im Einklang mit der nicht meßbaren Adsorption am Cadmiumpulver die Annahme gemacht worden, daß N_2 von den Cadmiumfäden gleichfalls nicht adsorbiert wird. Diese Annahme wird sich nachprüfen lassen, falls später N_2-Messungen an derselben nach der gleichen Methode erzeugten Fädenmenge vorgenommen werden, so daß dann die im folgenden beschriebenen Messungen korrigiert werden können. Die N_2-Messungen wurden nun mit einem solchen toten Volumen ausgewertet, daß die durch den Schwarm der Meßpunkte gelegte Isotherme mit der Druckachse zusammenfiel. Wäre im Gegensatz hierzu eine Adsorption von N_2 an Fäden vorhanden, so würde die bei irgendeinem Druck adsorbierte

Menge irgendeines untersuchten Adsorptivs um die adsorbierte Menge von N_2 bei demselben Druck größer. Ferner soll noch bemerkt werden, daß die gemessenen Adsorptionsisothermen auf Grund der in Figur 6 unter I und II nachgewiesenen Kompression des Adsorptionsgefäßes korrigiert werden mußten und ebenso macht die in Figur 6 unter III zum Ausdruck kommende Kompression — es handelt sich hier um einen N_2-Versuch, mit dem das Volumen des Blindgefäßes bestimmt wurde — es erforderlich, daß die mit den anderen Adsorptiven ausgeführten Blindversuche korrigiert wurden.

Es ist zweckmäßig, im folgenden die Messungen an nicht erhitzten Fäden gleichzeitig mit denen an den erhitzten Fäden angestellten Versuchen zu besprechen. Darum soll vorweg genommen werden, daß die Fäden ebenso wie das Pulver 10 Stunden lang bei einer Temperatur von 175° und bei laufender Diffusionspumpe entgast wurden. Auch hier war die Gasabgabe beim Erhitzen nicht bedeutend. Um die Reproduzierbarkeit der Messungen festzustellen, wurden die Isothermen bis auf Wiederholungskurven mit C_3H_8 und CH_3Cl, die, da die Zimmertemperatur höher als die Versuchstemperatur war, mißglückten, doppelt aufgenommen.

Vor der Aufnahme der N_2-Messungen — in Figur 21 unter I sind die beiden Versuche an nicht erhitzten Fäden, unter II an erhitzten Fäden dargestellt — wurde die Adsorptionsapparatur solange evakuiert, bis ein Druck kleiner als 10^{-5} mm Hg gemessen wurde. Ein Vergleich der N_2-Messungen an nicht erhitzten Fäden mit



Figur 21

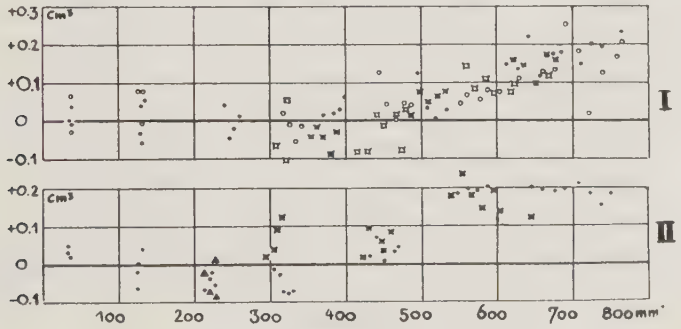
I. 1. N_2-Versuch an Fäden, T = 291,15
2. „ „ „ = 291,15
II. 1. N_2-Versuch an erhitzten Fäden, T = 291,15
2. „ „ „ „ = 291,15

Zeichenerklärung siehe Seite 63

denen an erhitzten Fäden zeigt, daß das Adsorptionsvermögen in Bezug auf N_2 sich durch Erhitzen der Fäden nicht geändert hatte. Aus den nach mehr als 24 Stunden ausgeführten Wiederholungsmessungen folgt, daß eine allmähliche Aufnahme von N_2 nicht statt-

fand. Bemerkt soll ferner noch werden, daß der erste unter I angeführte Versuch am Anfang, während der zweite am Schluß der Messungen an nicht erhitzten Fäden angestellt worden war. Entsprechend wurde bei den unter II angeführten Versuchen an erhitzten Fäden verfahren, um nachzuprüfen, ob die Adsorptionsverhältnisse für N_2 nach den Messungen mit anderen Adsorptiven dieselben geblieben waren.

Ebenso wie bei den Pulvermessungen hätten auch für die Feststellung der Adsorption an Fäden Blindversuche ausgeführt werden müssen, da das tote Volumen bei den Fädenmessungen größer als bei den Pulvermessungen war. Da jedoch die Durchführung solcher Versuche erhebliche Zeit erfordert hätte, wurde besonders bei den tief siedenden Gasen davon abgesehen, da diese Blindversuche trotz des größeren Volumens bei den Fädenmessungen von den oben besprochenen Versuchen sich praktisch nicht unterschieden hätten. Der Unterschied macht sich umso mehr geltend, je höher der Siedepunkt des verwendeten Adsorptivs liegt. Entsprechend dem größeren toten Volumen lag das Minimum bei dem C_3H_8-Blindversuch tiefer als das bei dem Blindversuch, der mit dem gleichen Gas für die Pulvermessungen ausgeführt wurde. Für CH_3Cl wurde der Blindversuch, wie die weiter unten stehenden Ausführungen zeigen werden, berechnet.



Figur 22

I. 1. CH_4-Versuch an Fäden, T = 291,15

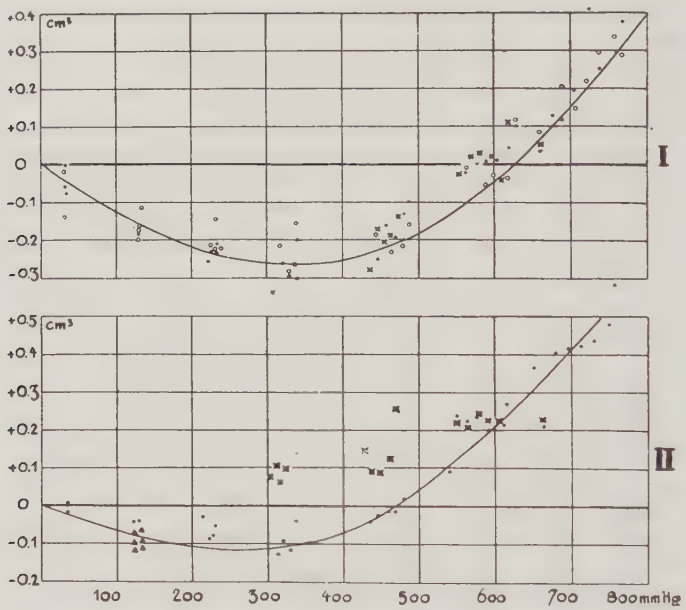
2. „ „ „ = 291,15

II. CH_4-Versuch an erhitzten Fäden, T = 291,15

Zeichenerklärung siehe Seite 63

In Figur 22 sind unter I die beiden CH_4-Versuche an nicht erhitzten Fäden wiedergegeben, während unter II der an erhitzten Fäden ausgeführte Versuch gezeichnet ist. Eine Diskussion über die Lage der Meßpunkte der Rück- und Wiederholungsversuche, die

nach 2¼ Stunden angestellt wurden, weist auf eine reine Adsorption und eine schnelle Ausbildung des Adsorptionsgleichgewichtes hin. Da die Meßpunkte dieser drei Versuche die gleiche Lage haben, folgt außer der Tatsache der Reproduzierbarkeit der Messungen auch der Nachweis, daß für die Adsorption von CH_4 eine Aenderung der Oberflächenbeschaffenheit durch Erhitzen der Fäden nicht erfolgt war. Bei Zuhilfenahme der in Figur 12 unter III angegebenen beiden Blindkurven folgt, daß eine Adsorption von CH_4 vorhanden ist. Wegen ihrer Kleinheit wurde jedoch von einer Zeichnung der korrigierten Adsorptionsisothermen, von denen doch nicht hätte entschieden werden können, ob sie geradlinig oder gekrümmt verlaufen würden, abgesehen.



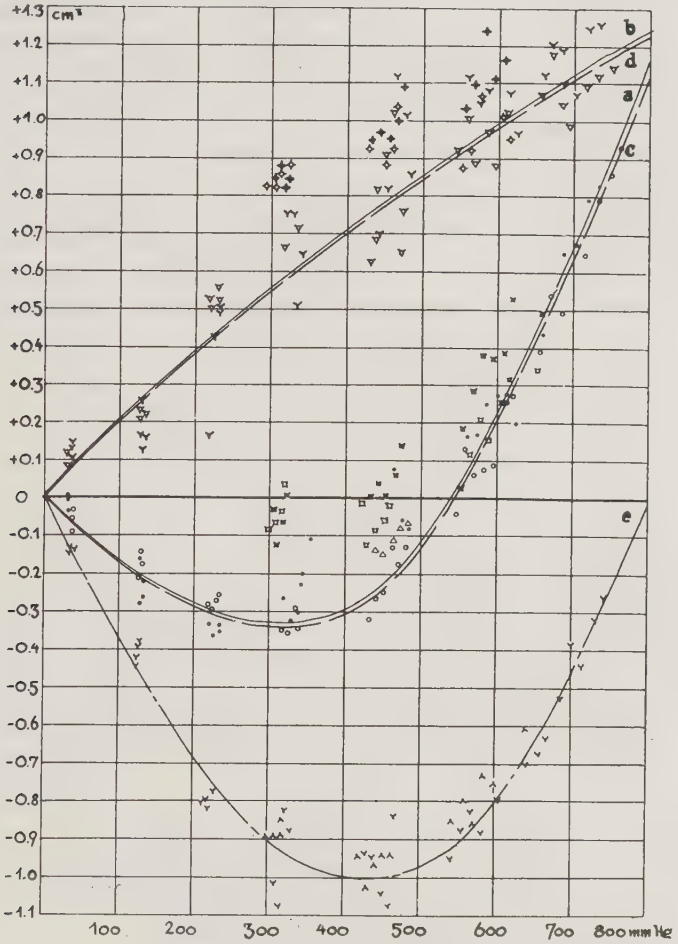
Figur 23

I. 1. C_2H_6-Versuch an Fäden, T = 291,15
2. „ „ „ = 291,15
II. C_2H_6-Versuch an erhitzten Fäden, T = 291,15

Zeichenerklärung siehe Seite 63

Nur wenig stärker als beim CH_4 war die Adsorption des C_2H_6. Aus der Lage der Meßpunkte der beiden gemessenen Adsorptionsisothermen, die in Figur 23 unter I eingezeichnet sind, ist auf eine gute Reproduzierbarkeit der Messungen zu schließen. Die in der gleichen Figur unter II gezeichnete und an erhitzten Fäden gemessene C_2H_2-Isotherme zeigt beim Vergleich mit denen an unerhitzten Fäden

eine etwas stärkere Adsorption. Doch ist dieses Ergebnis wohl als zufällig anzusehen, da beim C_3H_8 die Zunahme durch das Erhitzen ausgeprägter als beim C_2H_6 in Erscheinung hätte treten müssen, während tatsächlich die erhitzten Fäden etwas weniger als die nicht



Figur 24

C_3H_8-Versuch an Fäden, T = 291,15
a) gemessene Adsorptionsisotherme
b) korrigierte Adsorptionsisotherme

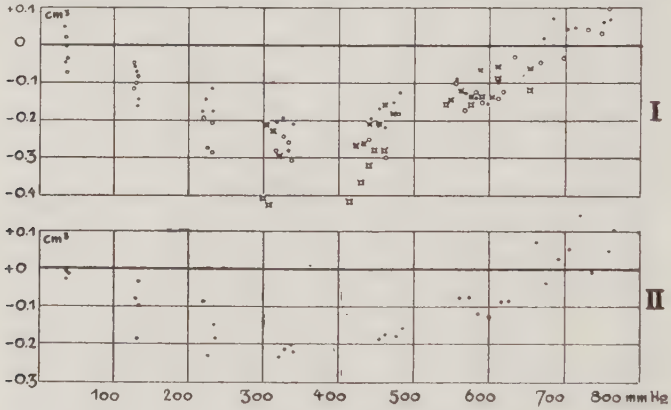
C_3H_8-Versuch an erhitzten Fäden, T = 291,15
c) gemessene Adsorptionsisotherme
d) korrigierte Isotherme

C_3H_8-Blindversuch, T = 291,15
mit e bezeichnet

Zeichenerklärung siehe Seite 63

erhitzten adsorbierten. Dieser beim C_3H_8 festgestellte Unterschied liegt innerhalb der Meßgenauigkeit. Aus der Lage der Meßpunkte der Rückversuche — die höhere Lage der in Fig. 23 unter II gezeichneten Meßpunkte wird auf Versuchsfehler oder die Versuchsführung zurückgeführt — und aus den in dem Druckbereich von 100—150 mm Hg nach 45 Stunden ausgeführten Wiederholungsmessungen folgt eine reine Adsorption. Wegen der geringen Adsorption und damit der Schwierigkeit, den Verlauf der Isothermen festzulegen, ist auch in diesem Fall eine punktweise Korrektion unterblieben, zumal eine genaue Blindkurve nicht zur Verfügung stand.

In Figur 24 sind die C_3H_8-Messungen an nicht erhitzten und erhitzten Fäden dargestellt. Die Figur 24 wurde gewonnen, indem die gemessenen Adsorptionsisothermen mit dem gleichfalls in Figur 24 gezeichneten Blindversuch auf einem gesonderten Zeichenblatt punktweise korrigiert und durch diese korrigierten Meßpunkte die Adsorptionsisotherme gezogen wurde. Auf einem zweiten Blatt



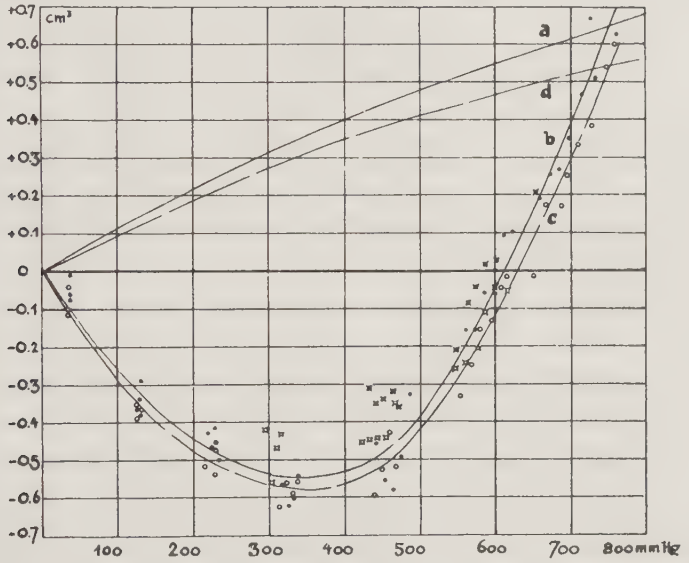
Figur 25

I. 1. N_2O-Versuch an Fäden, T, = 291,15
2. „ „ „ = 291,15
II. N_2O-Versuch an erhitzten Fäden, T = 291,15
Zeichenerklärung siehe Seite 63

wurde entsprechend die gestrichen gezeichnete korrigierte Adsorptionsisotherme an erhitzten Fäden gewonnen. Die Uebertragung der Zeichnungen dieser beiden Blätter ergab die Figur 24, aus der hervorgeht, daß der Unterschied im Verlauf der Isothermen klein gegen die Versuchsfehler ist. Dieses Ergebnis spricht gegen eine Aenderung der Oberflächenbeschaffenheit der Fäden durch das Erhitzen. Es muß dahingestellt bleiben, ob die beiden durch die korrigierten Meßpunkte gelegten Isothermen geradlinig oder schwach gekrümmt verlaufen. Die etwas höhere Lage der korrigierten Meßpunkte der

Rückversuche ist sicherlich nicht durch eine irreversible Gasbindung bedingt, sondern ist durch eine etwaige Fettlöslichkeit oder wahrscheinlicher durch die Art der Versuchsführung hervorgerufen, weil sich die gleiche Versuchsführung bei den Adsorptions- und Blindversuchen um so weniger exakt einhalten läßt, je größer die adsorbierte Gasmenge ist. Auch die C_3H_8-Messungen am Pulver und die weiter unten besprochenen Messungen bei tiefen Temperaturen sprechen gegen eine irreversible Gasbindung von C_3H_8 durch Cadmium.

Aus den N_2O-Messungen, die Figur 25 wiedergibt, können dieselben Schlußfolgerungen wie aus den C_2H_6-Versuchen gezogen werden. Ferner folgt aus dem Vergleich der beiden Versuche an nicht



Figur 26

CH_3Cl-Versuch an Fäden, T = 291,15

a) korrigierte Adsorptionsisotherme

b) gemessene Adsorptionsisotherme

CH_3Cl-Versuch an erhitzten Fäden, T = 291,15

c) gemessene Adsorptionsisotherme

d) korrigierte Adsorptionsisotherme

Zeichenerklärung siehe Seite 63

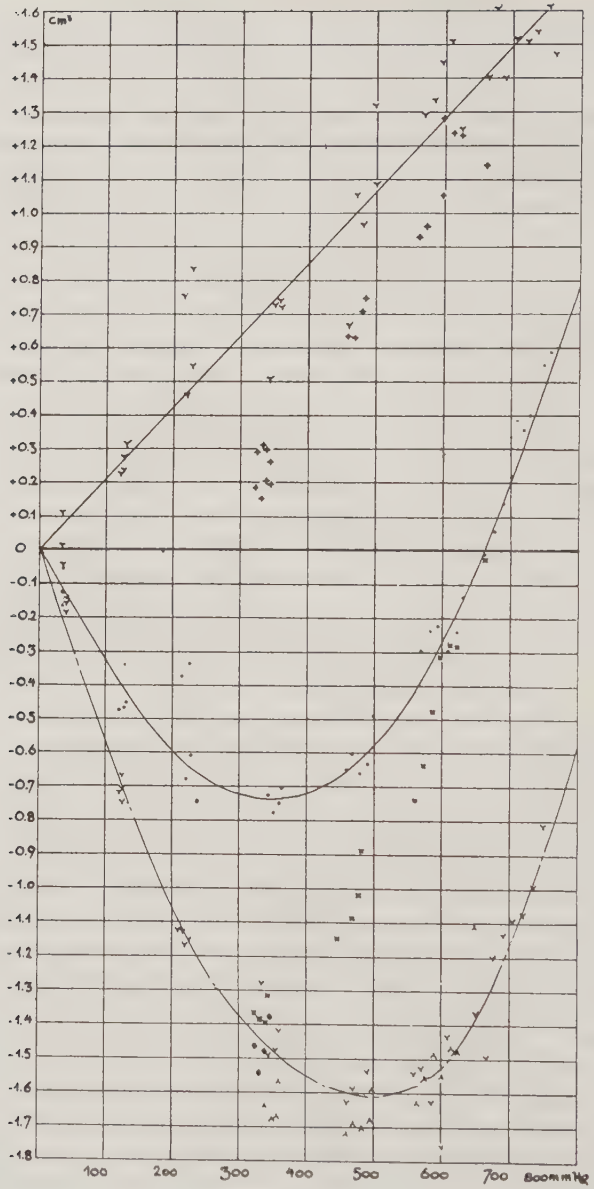
erhitzten und dem Versuch an erhitzten Fäden, daß das Adsorptionsvermögen der Fäden durch Erhitzen sich nicht geändert hatte. Dieser Schluß wurde durch die CH_3Cl-Messungen der Figur 26 nach-

geprüft. Da kein Blindversuch mit CH_3Cl ausgeführt wurde, wurde er graphisch ermittelt, indem die mit dem toten Volumen von 191,766 cm^3 gemessenen C_3H_8- und CH_3Cl-Blindversuchen (für die Auswertung der Pulvermessungen ausgeführt) und der mit einem toten Volumen von 217,282 cm^3 angestellte C_3H_8-Blindversuch (für die Auswertung der Fädenmessungen ausgeführt) zu Hilfe gezogen und durch die Meßpunkte der Blindversuche Kurven gelegt wurden. Auf einem gesonderten Blatt wurde durch die Meßpunkte der gemessenen Adsorptionsisotherme an nicht erhitztem Pulver eine Kurve gelegt, die mit dem graphisch gewonnenen CH_3Cl-Blindversuch korrigiert wurde und so die korrigierte Adsorptionsisotherme ergab. Entsprechend wurde die korrigierte Adsorptionsisotherme an erhitzten Fäden gewonnen. Die Zeichnungen dieser beiden Blätter wurden zu Figur 26 zusammengestellt, in der a die korrigierte Adsorptionsisotherme an nicht erhitzten und d die an erhitzten Fäden darstellen und sich im Verlauf voneinander unterscheiden. Vergleicht man die Lage der Meßpunkte der beiden gemessenen Adsorptionsisothermen an erhitzten und nicht erhitzten Fäden miteinander, so läßt sich durch sie eine einzige Kurve legen, so daß man aus den Messungen den Schluß ziehen kann, daß das Erhitzen der Fäden das Adsorptionsvermögen ihrer Oberfläche für CH_3Cl nur wenig oder überhaupt nicht geändert hat. Sollte jedoch der schwach ausgeprägte unterschiedliche Verlauf reell sein, so geht aus Figur 26 hervor, daß das Erhitzen das Adsorptionsvermögen der Fäden schwächt.

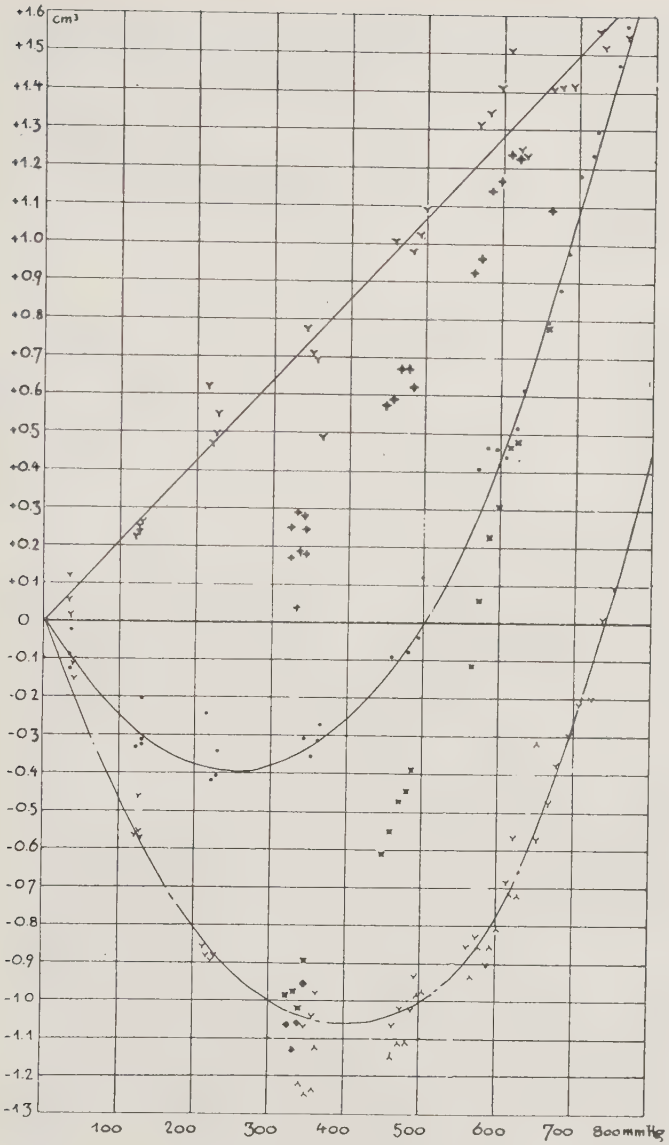
D. Adsorptionsisothermen bei den Temperaturen: T = 223,15; 243,40; 273,15 und 291,15.

Wie die bisherigen Ausführungen gezeigt haben, werden selbst die Gase C_3H_8 und CH_3Cl bei Zimmertemperatur in einem so geringen Betrage adsorbiert, daß nicht entschieden werden kann, ob die Adsorptionsisothermen einen geradlinigen oder gekrümmten Verlauf annehmen. Wegen der Zunahme der Adsorption mit fallender Temperatur wurden Adsorptionsmessungen bei den obengenannten Temperaturen zwecks Beantwortung obiger Frage angestellt. Bemerkt soll indes werden, daß diesen Messungen nur ein orientierender Charakter zuzusprechen ist. Der Verlauf der Isothermen ist abhängig von der Voraussetzung, daß die Adsorption von N_2 an Cadmiumfäden praktisch gleich Null ist. Außerdem mußte leider die Temperatur mit einem Pentanthermometer gemessen werden, da ein Widerstandsthermometer nicht zur Verfügung stand. Aus diesem Grunde besteht die Gefahr, daß einer Isotherme nicht nur eine andere Temperatur zukommt, sondern auch, daß die entsprechenden Adsorptions- und Blindversuche bei verschiedenen Temperaturen angestellt worden sind. Weiter war die benutzte Apparatur nicht allzu ge-

eignet, um mit ihr Messungen bei tiefen Temperaturen anzustellen. Zudem ist es wegen der stärkeren Adsorption schwieriger, die Versuchsführung bei den Adsorptions- und Blindversuchen gleich zu gestalten. Von der Art der Versuchsführung war jedoch die Lage der Meßpunkte abhängig, denn nur bei gleicher Versuchsführung bei den Adsorptions- und Blindversuchen heben sich die systematischen Versuchsfehler heraus. Nach Abschluß dieser Messungen hat F. Durau die Adsorptionsmethode so weit ausgebaut, daß die zuletzt genannten Faktoren keinen Einfluß auf den Verlauf der Isothermen besitzen. Es konnte nachgewiesen werden, daß die nicht definierte Temperatur an der aus dem Temperaturbad heraustretenden Stelle des Adsorptionsgefäßes den Verlauf der Isotherme nicht verfälscht. Während in Wirklichkeit die Temperatur an dieser Austrittsstelle sich allmählich ändert und auf Zimmertemperatur ansteigt, mußte für die Durchrechnung der Messungen angenommen werden, daß der Uebergang plötzlich erfolgte, so daß sich ein bestimmtes Volumen des Adsorptionsgefäßes auf Zimmertemperatur befand, während der untere Teil des Adsorptionsgefäßes die Temperatur des Bades besaß. Die mehr oder weniger fehlerhafte Abschätzung des auf Zimmertemperatur befindlichen Volumens besitzt auf den Verlauf der Isothermen keinen merklichen Einfluß, was dadurch nachgewiesen wurde, daß die 0^0-Adsorptionsisotherme mit zwei verschieden großen Volumen des oberen Teiles des auf Zimmertemperatur befindlichen Adsorptionsgefäßes berechnet wurde. In Figur 27 ist die Durchrechnung mit dem Volumen von 10 cm^3 durchgeführt worden; aus dem Verlauf der Blindkurve folgt, daß das Volumen von 10 cm^3 zu klein gewählt wurde. Dagegen ist für die Ausrechnung der Messungen in Figur 28 ein Volumen von 25 cm^3 gewählt worden. Die Messungen des Blindversuches nehmen im letzten Falle einen Verlauf an, wie er auf Grund der bisherigen Erfahrungen bei den Blindversuchen zu erwarten ist. Trotzdem ergibt sich, wie aus dem Verlauf der beiden korrigierten Isothermen zu ersehen ist, innerhalb der Versuchsfehler dieselbe Lage der Isothermen. Die fehlerhafte Abschätzung des auf Zimmertemperatur befindlichen Teiles des Adsorptionsgefäßes hebt sich also durch diese Differenzmethode heraus. Innerhalb der Meßgenauigkeit läßt sich durch die korrigierten Meßpunkte der beiden Figuren eine Gerade legen. Wiederholungsmessungen beim Rückversuch, die nach $2^1/_4$ Stunden angestellt worden sind, zeigen eine etwas tiefere Lage als sie die zuerst aufgenommenen Meßpunkte besitzen, an, die wahrscheinlich auf Abgabe von C_3H_8 durch das Fett zurückzuführen ist. Beim Blindversuch fallen die Meßpunkte des Rückversuchs mit denen des Hinversuchs zusammen. Dagegen liegen die Meßpunkte des Rückversuchs bei der gemessenen Isotherme in systematischer Weise unterhalb der des Hinversuchs. Dieses war allem Anschein nach durch die Art der Versuchsführung bedingt, denn bei einer irreversiblen Bindung von C_3H_8 müßten die Meßpunkte



Figur 27
C_3H_8-Versuch an erhitzten Fäden T, = 273,15
C_3H_8-Blindversuch, T = 273,15
Zeichenerklärung siehe Seite 63



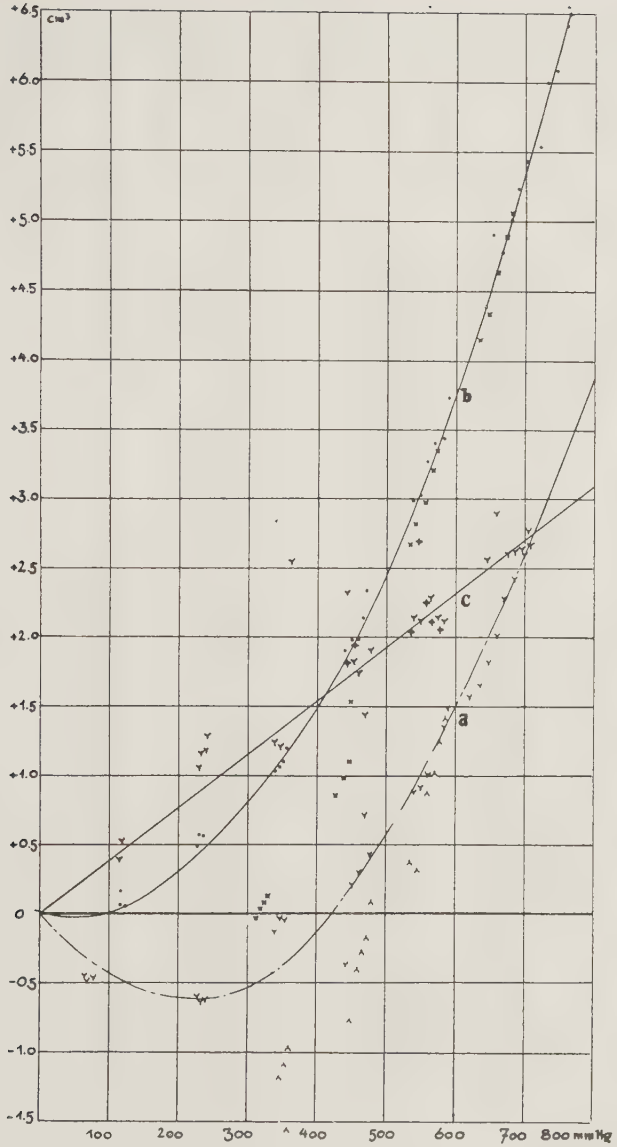
Figur 28

C_3H_8-Versuch an erhitzten Fäden, T = 273,15
C_3H_8-Blindversuch, T = 273,15

Zeichenerklärung siehe Seite 63

oberhalb der des Hinversuches liegen. Mit dieser Deutung stehen auch die Meßpunkte der Rückversuche der Blindversuche bei den Temperaturen 273,15 und 243,40 im Einklang. Für die Deutung, daß die Art der Versuchsführung auf die Lage der Meßpunkte des Rückversuchs Einfluß besaß, sprechen die Meßpunkte der Rückversuche der Figur 14, 20 und 24, in denen sie mit den Meßpunkten der Hinversuche zusammenfallen oder oberhalb von ihnen liegen. Letzteren Verlauf nehmen die bei T = 223,15 aufgenommenen Meßpunkte des Rückversuchs an.

Während die Meßergebnisse bei den bisher benutzten Temperaturen von 20°, 18°, 15° und 0° C den Figuren entnommen werden können, so daß sich eine Wiedergabe der Messungen in Tabellenform erübrigt, ist eine graphische Darstellung der Messungen bei den Temperaturen 243,40 und 223,15 in derselben Größe nicht ausführbar. Nur der Anfangsverlauf der Isothermen bei diesen beiden Temperaturen ist, wie es aus Figur 31 ersichtlich ist, in dem bisherigen Maßstab gezeichnet. Aus diesem Grunde ist eine kleinere Darstellung gewählt und die Adsorptions- und Blindversuche sind in den Tabellen 5 und 6 wiedergegeben worden. In der Kolonne III ist die korrigierte Adsorptionsisotherme, die aus der in Kolonne II angegebenen gemessenen Adsorptionsisotherme mit Hilfe des in Kolonne I angeführten Blindversuchs gewonnen ist, wiedergegeben. Mit der stärkeren Adsorption wächst die Schwierigkeit, die Versuchsführung beim Adsorptions- und Blindversuch gleich zu halten, deshalb ist die punktweise Korrektion nur angenähert durchzuführen und bei dem Versuch bei der Temperatur T = 223,15 nur für den Anfangsverlauf der Isotherme durchgeführt worden. In Figur 29 ist durch die Meßpunkte des Hinversuchs des Blindversuchs die gestrichen gezeichnete und mit a bezeichnete Kurve gelegt worden, die nach Durchlaufen eines Minimums mit wachsendem Druck immer steiler ansteigt. Derselbe Verlauf kommt in der durch die Meßpunkte des Hinversuchs gezeichneten und mit b kenntlich gemachten gemessenen Adsorptionsisotherme zum Ausdruck. Die korrigierte Adsorptionsisotherme ist mit c bezeichnet. Ausgeprägter tritt der Anstieg der Isotherme bei Annäherung an den Sättigungsdruck in Figur 30 bei der Temperatur T = 223,15 in Erscheinung, in der die Kurven wie in Figur 29 gezeichnet sind. Blindkurve, gemessene Adsorptionsisotherme und korrigierte Adsorptionsisotherme fallen bei einem genügend großen Druck zusammen. Wie aus Tabelle 6 ersichtlich ist, bleibt der als größter gemessene Druck von 508,97 mm Hg, bei dem die Isothermen beinahe senkrecht ansteigen nur noch — die letzten Messungen aus Tabelle 6 können nicht eingezeichnet werden — 81,03 mm Hg von dem Sättigungsdruck [12]) von 590 mm Hg entfernt. Das Niederschlagen des Adsorptivs auf dem Adsorbens



Figur 29

C_3H_8-Versuch an erhitzten Fäden, T = 243,40

gemessene Adsorptionsisotherme b), korrigierte Adsoptionsisotherme c)

C_3H_8-Blindversuch a) T = 243,40

Zeichenerklärung siehe Seite 63

Tabelle 5

Blindversuch, gemessene Adsorptionsisotherme und korrigierte Adsorptionsisotherme mit C_3H_8 bei T = 243,40 an erhitzten Fäden.

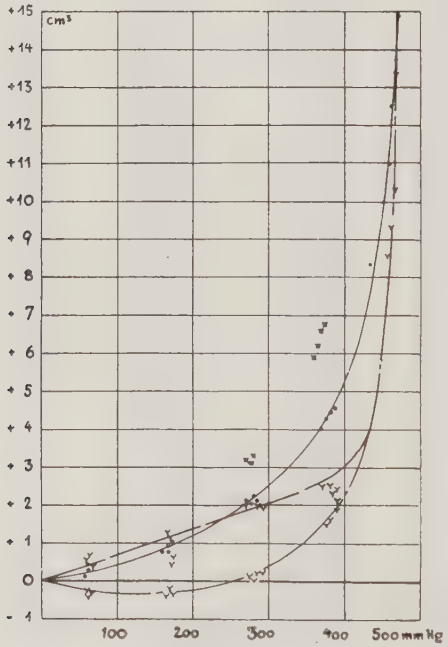
I Blindversuch		II Gemess. Ads. Isoth.		III Korr. Ads. Isoth.	
Druck in mm Hg	Differenz in cm^3	Druck in mm Hg	Ads. Gasmenge in cm^3	Druck in mm Hg	Ads. Gasmenge in cm^3
Hinversuche					
118,15	— 0,457	117,81	— 0,069	118	+ 0,388
120,65	— 0,469	119,86	+ 0,062	120	+ 0,531
122,24	— 0,452	121,60	+ 0,055	122	+ 0,507
229,86	— 0,559	228,13	+ 0,506	228	+ 1,065
234,54	— 0,582	232,57	+ 0,577	232	+ 1,159
239,43	— 0,604	237,45	+ 0,571	237	+ 1,175
242,61	— 0,580	240,30	+ 0,706	240	+ 1,286
341,89	— 0,170	340,33	+ 1,066	340	+ 1,236
348,47	— 0,076	347,11	+ 1,122	347	+ 1,198
355,65	— 0,081	354,39	+ 1,115	354	+ 1,196
360,33	— 1,312	358,97	+ 1,214	359	+ 2,526
445,04	— 0,402	442,77	+ 1,918	443	+ 2,320
453,61	+ 0,187	451,44	+ 1,989	451	+ 1,802
462,38	+ 0,277	460,61	+ 1,993	460	+ 1,716
471,55	+ 0,694	469,73	+ 2,152	470	+ 1,458
477,73	+ 0,444	475,66	+ 2,328	476	+ 1,884
542,52	+ 0,883	539,89	+ 3,011	540	+ 2,128
552,89	+ 0,900	550,41	+ 3,016	550	+ 2,116
563,46	+ 1,001	560,63	+ 3,276	560	+ 2,275
574,02	+ 1,247	571,70	+ 3,393	572	+ 2,146
585,49	+ 1,352	583,41	+ 3,459	583	+ 2,107
593,07	+ 1,471	590,56	+ 3,755	591	+ 2,284
647,49	+ 1,829	543,30	+ 4,382	643	+ 2,553
659,36	+ 2,020	654,26	+ 4,916	654	+ 2,896
671,52	+ 2,285	667,73	+ 4,785	668	+ 2,500
684,58	+ 2,422	680,59	+ 5,035	681	+ 2,613
698,04	+ 2,624	694,15	+ 5,246	694	+ 2,622
707,01	+ 2,780	703,07	+ 5,451	703	+ 2,671
Rückversuche					
579,85	+ 1,206	574,42	+ 3,242	574	+ 2,036
568,79	+ 1,003	567,04	+ 3,099	567	+ 2,096
558,42	+ 0,727	555,77	+ 2,987	556	+ 2,260
547,85	+ 0,321	545,11	+ 2,838	545	+ 2,517
538,39	+ 0,677	534,84	+ 2,702	535	+ 2,025
455,88	— 0,428	452,82	+ 1,534	453	+ 1,962
447,11	— 0,782	448,04	+ 1,094	448	+ 1,876

Tabelle 6

Blindversuch, gemessene Adsorptionsisotherme und korrigierte Adsorptionsisotherme mit C_3H_8 bei T = 223,15 an erhitzten Fäden.

I Blindversuch		II Gemess. Ads. Isoth.		III Korr. Ads. Isoth.	
Druck in mm Hg	Differenz in cm^3	Druck in mm Hg	Ads Gasmenge in cm^3	Druck in mm Hg	Ads. Gasmenge in cm^3
Hinversuche					
62,84	— 0,245	61,89	+ 0,102	62	+ 0,347
63,84	— 0,383	62,09	+ 0,237	62	+ 0,620
64,54	— 0,349	62,79	+ 0,268	63	+ 0,617
170,63	— 0,355	167,54	+ 0,842	167	+ 1,197
172,02	— 0,391	169,34	+ 0,772	169	+ 1,163
172,92	— 0,175	170,63	+ 0,894	170	+ 1,069
173,01	+ 0,585	172,53	+ 0,988	172	+ 0,403
276,40	+ 0,084	272,23	+ 2,142	272	+ 2,058
281,95	— 0,056	277,41	+ 2,033	277	+ 2,089
286,64	+ 0,177	282,89	+ 2,228	283	+ 2,051
290,13	+ 0,212	286,08	+ 2,135	286	+ 1,923
377,14	+ 1,572	371,84	+ 4,043	372	+ 2,471
383,82	+ 1,696	378,22	+ 4,274	378	+ 2,578
390,79	+ 1,841	384,85	+ 4,370	385	+ 2,466
393,79	+ 2,461	389,43	+ 4,626	389	+ 2,159
456,64	+ 8,533	454,43	+ 10,009		
468,40	+ 10,377	464,55	+ 12,528		
468,79	+ 15,429	472,42	+ 14,866		
486,17	+ 33,2	494,81	+ 30,7		
491,55	+ 34,4	496,70	+ 33,2		
486,56	+ 39,4	497,20	+ 36,3		
490,35	+ 41,3	499,29	+ 38,8		
492,25	+ 44,8	500,69	+ 41,6		
490,05	+ 46,7	500,15	+ 44,9		
502,41	+ 67,0	505,58	+ 65,5		
		507,03	+ 68,3		
		508,97	+ 74,2		
		507,99	+ 102,1		
Rückversuche					
		456,66	+ 18,495		
		453,77	+ 17,518		
		448,68	+ 16,293		
		443,70	+ 15,110		
		438,77	+ 13,975		
		375,97	+ 6,799		
		371,98	+ 6,542		
		366,00	+ 6,168		
		359,97	+ 5,897		
		281,09	+ 3,298		
		278,10	+ 3,088		
		272,61	+ 3,155		

findet vor Erreichung des Sättigungsdrucks statt. In Figur 31 sind die bei den Temperaturen 223,15; 243,40; 273,15 und 291,15 gewonnenen Isothermen zusammengestellt. Im Gegensatz zu den Isothermen der drei zuerst genannten Temperaturen besitzt die bei T = 291,15 aufgenommene Isotherme eine geringe Krümmung; ob diese jedoch reell ist oder ob die Isotherme ebenso wie die anderen



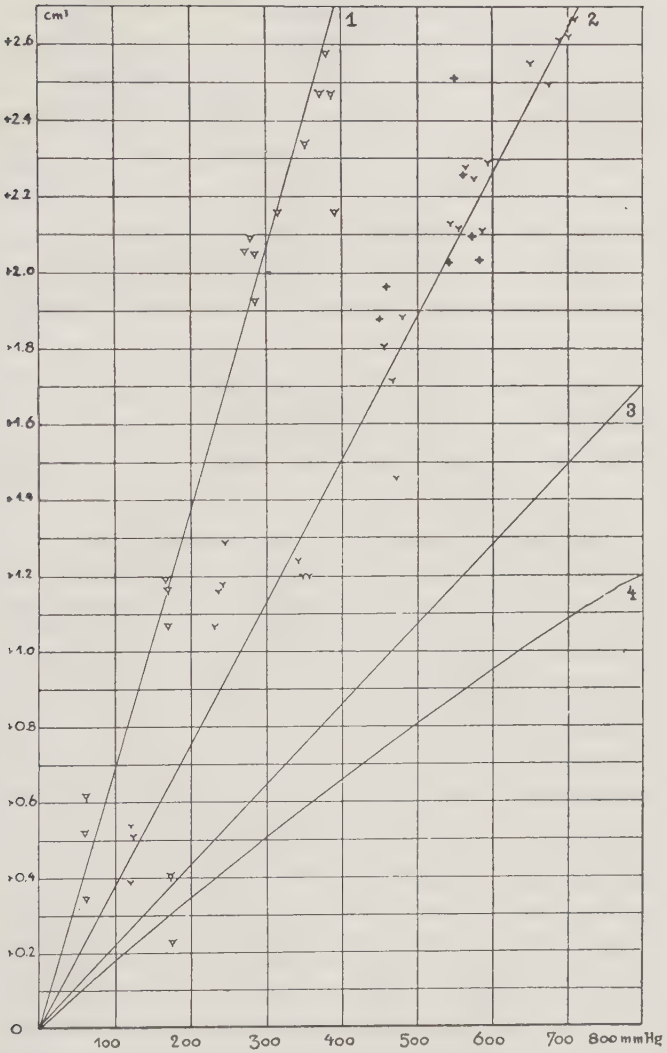
Figur 30

C_3H_8-Versuch an erhitzten Fäden, T = 223,15

C_3H_8-Blindversuch, = T 223,15

Zeichenerklärung siehe Seite 63

geradlinig verläuft, läßt sich infolge der geringen Adsorption und der nicht ausreichenden Meßgenauigkeit nicht entscheiden (vergl. die Ausführungen zu Anfang dieses Kapitels). Ebenso ist es jedoch nicht sicher gestellt, ob die Isothermen 1, 2 und 3 wirklich geradlinig verlaufen.



Figur 31

1. korrigierte C_3H_8-Adsorptionsisotherme an erhitzten Fäden, T = 223,15
2. korrigierte C_3H_8-Adsorptionsisotherme an erhitzten Fäden, T = 243,40
3. korrigierte C_3H_8-Adsorptionsisotherme an erhitzten Fäden, T = 273,15
4. korrigierte C_3H_8-Adsorptionsisotherme an erhitzten Fäden, T = 291,15

Zeichenerklärung siehe Seite 63

Diskussion.

Sowohl am Cadmiumpulver als auch an Cadmiumfäden werden, wie sich auch auf Grund des schnellen Einstellens des Adsorptionsgleichgewichtes und des Verlaufs der Rückkurven ergibt, die Gase H_2, N_2, CH_4, C_2H_6, C_3H_8, C_2H_4, C_2H_2, CH_3Cl und N_2O rein adsorbiert. Die Gase CO, CO_2, SO_2 und C_2N_2 werden von einem an der Luft hergestellten Cadmiumpulver dazu noch chemosorbiert, ob die Chemosorption auch an einem unter N_2 erzeugten Pulver vor sich geht, ist nicht untersucht worden. Immerhin zeigen diese Versuche, daß die Adsorptionsmessungen an einer einwandfreien Oberfläche vorzunehmen sind. Bei Herstellung von Adsorbensoberflächen aus Cadmium an der Luft tritt eine Reaktion mit dem in der Luft vorhandenen CO_2 ein, wobei der Wasserdampfgehalt der Luft die Verhältnisse noch unübersichtlicher gestaltet. Da der Nachweis erbracht wurde, daß N_2 selbst mit geschmolzenem Cadmium nicht reagiert, noch sich in ihm löst und da die Messungen mit N_2 eine reine Adsorption zeigen, ist die Herstellung von Cadmiumoberflächen unter N_2 als einwandfrei zu betrachten. Die Oberfläche läßt sich durch bloßes Evakuieren schon bei Zimmertemperatur von N_2 befreien. Um die Oberflächenbeschaffenheit nicht zu verändern, ist darauf zu achten, daß keine Adsorptionsmessungen mit Gasen gemacht werden, die mit Cadmium Reaktionen eingehen. Eine Absorption wurde bei keinem Gase, selbst nicht beim H_2 beobachtet, obwohl eine große Anzahl von Gleichgewichtsmessungen nach Ablauf mehr oder minder langer Zeiträume wiederholt wurden.

Die Versuche dieser Abhandlung sind an Cadmiumpluver und Cadmiumfäden ausgeführt worden, um die Frage zu untersuchen, in welcher Weise sich die verschiedene Oberflächenbeschaffenheit des Pulvers und der Fäden bei der Adsorption der einzelnen Gase äußert und ob eine Aenderung der Oberflächenbeschaffenheit durch Erhitzen stattfindet. Wegen des zu geringen Versuchsmaterials — bei den tiefsiedenden Gasen war die adsorbierte Menge zu klein, um verwertet werden zu können — läßt sich keine endgültige Antwort auf die Frage geben, ob die Adsorption der Gase am Pulver mit der an den Fäden parallel geht oder ob das Adsorptionsvermögen und damit auch die Oberflächenbeschaffenheit sich durch das Erhitzen geändert haben. Während C_3H_8 am nicht erhitzten Pulver bei einem Druck von 700 mm Hg im Betrage von 0,39 bzw. 0,42 cm^3, reduziert auf 0° und 760 mm Hg adsorbiert wurde, war die adsorbierte Gasmenge nach dem Erhitzen des Pulvers auf 0,48 cm^3 gestiegen. Bei den Fäden betrug sie vor dem Erhitzen 1,13, nach dem Erhitzen 1,11 cm^3. Dagegen ist die an Fäden vor dem Erhitzen adsorbierte CH_3Cl-Menge von 0,62 cm^3 nach dem Erhitzen auf 0,53 cm^3 gefallen. Weiter hat sich die adsorbierte CH_3-Cl-Menge, die am nicht erhitzten Pulver 0,33 cm^3 betrug, durch Erhitzen

nicht geändert, da die Meßpunkte der vier ersten Serien bei beiden Versuchen übereinstimmten; falls die Unterschiede in den angeführten Zahlen auf Versuchsfehler zurückgeführt werden können, ist der Schluß zu ziehen, daß eine Aenderung der Oberflächenbeschaffenheit und damit des Adsorptionsvermögens durch das Erhitzen nicht stattfindet. Während dieses Ergebnis bei den Fäden infolge der Art der Herstellung verständlich ist, wäre zu erwarten, daß die durch Fräsen erzeugte Oberfläche mit Gitterstörungen bedeckt ist, die durch Erhitzen mehr oder weniger zum Verschwinden gebracht werden, zumal in dem Temperaturgebiet von 64,5°—64,9° ein Umwandlungspunkt des Cadmiums liegt. Vergleicht man die Verhältnisse der adsorbierten C_3H_8 und CH_3Cl-Mengen am Pulver und an den Fäden miteinander, so folgt daraus, daß die verschiedene Oberflächenbeschaffenheit des Pulvers und der Fäden zur Geltung kommt, obwohl die Oberflächen nur aus Cadmiumatomen bestehen. Die obigen Zahlenwerte gestatten die Diskussion der Fragen nach dem Einfluß des Dipolmomentes auf die Adsorption. Trotzdem CH_3Cl einen höheren Siedepunkt als C_3H_8 besitzt, ist am Pulver die adsorbierte C_3H_8-Menge um 0,07 cm^3 größer als die CH_3Cl-Menge, während, wie die oben angeführten Zahlenwerte anzeigen, bei den Fäden die adsorbierte C_3H_8-Menge etwa doppelt so groß wie die CH_3Cl-Menge ist. Auf Grund dieser Zahlenwerte ist der Schluß zu ziehen, daß das Dipolmoment auf die Adsorption vermindernd einwirkt. Es sieht so aus, als ob die CH_3Cl-Moleküle auf der gleichmäßigen Oberfläche der Fäden sich in gleicher Weise anordnen und daß dabei die Dipole sich gegenseitig abstoßen [13]) und dadurch die Adsorption vermindern. An der stark gestörten Pulveroberfläche scheint sich eine ungleichartige Lagerung der Moleküle auszubilden. Mit dem gleichen Recht können die eben erwähnten Ergebnisse den C_3H_8-Molekülen zugeschrieben werden, etwa quantenmäßigen Resonanzkräften [14]), die zwischen den C_3H_8-Molekülen und der gleichmäßig beschaffenen Oberfläche der Fäden besser in Erscheinung treten können als an der mit Gitterstörungen bedeckten Oberfläche. Derartige Erklärungsmöglichkeiten können vorläufig nur den Zweck verfolgen, weiteren Versuchen als Arbeitshypothese zu dienen.

Vergleicht man die C_2H_4- und C_2H_2-Messungen mit den C_2H_6- und N_2O-Versuchen, so tritt die doppelte und dreifache Bindung nicht in Erscheinung. Selbst bei den Gasen C_3H_8 und CH_3Cl ist die Adsorption zu gering, so daß die Versuchsfehler eine genaue Festlegung des Verlaufs der Isothermen und damit eine Diskussion der Frage, in welcher Weise sich die Gitterstörungen auf der Pulveroberfläche auf den Verlauf der Isothermen auswirken, nicht ermöglichen. Zieht man zwischen den C_3H_8- und den CH_3Cl-Messungen am Pulver einerseits, an den Fäden andererseits einen Vergleich, so wird bei den Messungen am Pulver ein steilerer Anfangsverlauf beobachtet, während die Isothermen an den Fäden einen gleich-

mäßigen Verlauf annehmen. Da die C_3H_8-Messungen bei den tiefen Temperaturen geradlinig verlaufen, scheinen die Gitterstörungen um so weniger zur Geltung zu kommen, je tiefer die Temperatur ist.

Unter der Annahme, daß die wahre Oberfläche des Cadmiumpulvers etwa viermal so groß als die durch Schätzung gewonnene ist, kann der Schluß gezogen werden, daß die bei 700 mm Hg adsorbierten Mengen von H_2, CH_4, C_2H_6, C_2H_4 und N_2O nicht hinreichen, um eine monomolekulare Schicht zu bilden. Bei den Fäden muß diese Frage offen bleiben, da die N_2-Adsorption gleich Null gesetzt wurde. Setzt man voraus, daß sich auch bei der Adsorption von CH_3Cl und C_3H_8 keine vollständige monomolekulare Schicht ausbildet, solange der steile Anstieg infolge Kondensation nicht einsetzt, so muß man annehmen, daß die Oberflächen für das Pulver und die Fäden mehrere Male größer sind als die auf Seite 21 und 22 angegebenen Werte. Bei den Fäden müßte man annehmen, daß die Oberfläche durch verdampfendes oder sich niederschlagendes Cadmium sich erheblich vergrößert.

Auf Grund der Langmuir'schen [15]) Gleichung:

$$a = \frac{b \cdot p}{1 + c \cdot p}$$

folgt, daß bei geringen Drucken Proportionalität zwischen Druck und adsorbierter Gasmenge besteht, die Adsorption dann schwächer wird und nach Ausbildung der monomolekularen Schicht die Adsorptionsisotherme parallel zur Druckachse verläuft, um bei Annäherung an den Sättigungdruck stark anzusteigen. Durch die in dieser Abhandlung beschriebenen Versuche konnte dieser Verlauf nicht bestätigt werden. Die Langmuir'sche Ansicht über den Verlauf der Adsorptionsisothermen wird vor allem durch den Versuch bei $T = 223{,}15$ widerlegt; von der Ausbildung einer Sättigung kann keine Rede sein. Dieser Schluß wird gleichfalls durch die anderen Messungen dieser Arbeit gestützt.

Wie aus den Figuren 28 und 31 ersichtlich ist, ist das Ziehen der Adsorptionsisothermen durch die korrigierten Meßpunkte infolge ihrer Streuung mit einer gewissen Willkür verbunden. Deshalb kann den aus dem Verlauf der Isothermen berechneten Adsorptionswärmen keine allzu große Bedeutung zugesprochen werden, wie es die Ausführungen zu Anfang dieses Kapitels nahelegen. Ich begnüge mich damit anzugeben, daß für die Adsorptionswärmen Werte um 2840 cal (Mittelwert) berechnet wurden, während für die Verdampfungswärmen aus der Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks für den Temperaturbereich $T = 223{,}15$ bis $T = 273{,}15$ Werte um 4500 gefunden wurden. Betont soll hier aber werden, daß die Berechnung unab-

hängig von der Annahme ist, daß die Fäden N_2 bei T = 291,15 nicht adsorbieren. Solange die Berechtigung der Annahme, daß N_2 von Cadmiumfäden bei T = 291,15 nicht adsorbiert wird, durch Messungen nicht nachgewiesen ist, erübrigt es sich, weitere Schlußfolgerungen aus den C_3H_8-Isothermen der Figur 31 zu ziehen.

Zusammenfassung.

1. Schmilzt man Cadmium im Vakuum, um es von den ölartigen und flüchtigen Substanzen zu befreien und destilliert man es darauf genügend langsam, so erhält man ein gasfreies Metall, wie durch Versuche nachgewiesen worden ist. Bei dem beschriebenen Destillationsverfahren ist es weiterhin möglich, das Cadmium von festen Verunreinigungen zu befreien.

2. Es wurde gezeigt, daß N_2 selbst im geschmolzenen Cadmium sich nicht löst und mit ihm auch nicht reagiert, so daß die Erzeugung von Cadmiumoberflächen unter N_2 als einwandfrei anzusehen ist.

3. Mit Hilfe einer Fräsapparatur, die vor dem Fräsen auf Hochvakuum evakuiert und mit sorgfältig gereinigtem N_2 gefüllt worden war, wurde ein Cadmiumpulver unter N_2 hergestellt. Es wurde der Nachweis erbracht, daß die Oberfläche schon durch ein Evakuieren bei Zimmertemperatur gasfrei wird.

4. Ebenso wurden unter N_2 aus geschmolzenem Cadmium Fäden erzeugt, die, falls sie bei Zimmertemperatur entgast worden sind, beim Schmelzen eine sehr geringe Gasmenge abgeben.

5. Der Nachweis der Notwendigkeit, Pulver und Fäden unter N_2 zu erzeugen, wurde dadurch geführt, daß CO_2 mit einem an der Luft hergestellten Cadmiumpulver Chemosorptionen eingeht.

6. An unter N_2 hergestellten Oberflächen von Cadmium in Form von Pulver und Fäden wird bei den Gasen $H_2, N_2, CH_4, C_2H_6, C_3H_8, C_2H_4, C_2H_2$, CH_3Cl und N_2O eine reine Adsorption beobachtet. Selbst bei einem Gase wie H_2 trat eine Absorption nicht ein. An der Luft hergestelltes Cadmiumpulver chemosorbiert die Gase CO, CO_2, SO_2 und C_2N_2.

7. Es wurde diskutiert, welchen Einfluß die Oberflächenbeschaffenheit und ein Erhitzen, durch das die Oberflächenbeschaffenheit geändert werden sollte, auf die Adsorption besitzen.

8. Der aus der Langmuir'schen Gleichung gefolgerte Verlauf der Isothermen wird durch die Versuche nicht bestätigt. Die Frage nach der Zahl der adsorbierten Schichten wurde besprochen.

9. Vergleicht man die Adsorption von C_3H_8 und CH_3Cl miteinander, so zeigt das Dipolglas CH_3Cl trotz seines höheren Siedepunktes eine schwächere Adsorption als C_3H_8. Ein Einfluß der doppelten und dreifachen Bindung der Gase C_2H_4 und C_2H_2 auf die Adsorption konnte nicht festgestellt werden.

Meinem hochverehrten Lehrer Herrn Privatdozent Dr. F. Durau möchte ich für vielseitige Anregung und dauernde Förderung bei dieser Arbeit meinen herzlichen Dank sagen.

Münster i. W., Physikalisches Institut der Universität.

Literaturverzeichnis.

[1]) F. Durau, Ann. d. Phys. 87, 307, 1928.

[2]) F. Durau, Z. f. physk. Chem. 156, 195, 210, 1931.

[3]) F. Durau und C. H. Teckentrup, Ann. d. Phys. 12, 927, 1932.

[4]) F. Durau, Verh. d. D. Physk. Gesellsch. 14, 24, 1933;
F. Durau und G. Tschoepe, Z. f. Phys. 100, 145, 1936.

[5]) F. Durau und A. Horn, Naturw. 21, 528, 1933;
Z. f. Phys. 98, 198, 1935.

[6]) F. Durau, Physik. Zeitschr. 37, 684, 1936.

[7]) F. Durau, Z. f. Phys. 101, 27, 1936.

[8]) Raters, Dissertation Münster 1936.

[9]) F. Durau und H. Franssen, Z. f. Phys. 89, 157, 1934.

[10]) H. B. Scharwächter, Dissertation Münster 1934.

[11]) A. Sieverts, Z. f. Elektrochemie, 16, 707, 1910.

[12]) Aus den Zahlenwerten des Landolt-Börnstein interpoliert.

[13]) A. Magnus, Zeitschr. f. physk. Chem. 142, 401, 1929.
A. Magnus und A. Kraus, Z. f. physk. Chem. 158, 161, 1932.

[14]) F. London, Z. f. physk. Chem. 11, 222, 1935;
Z. f. Phys. 63, 245, 1930.

[15]) I. Langmuir, Journal Amer. Chem. Soc. 40, 136i 1918.

Lebenslauf.

Am 3. April 1910 wurde ich als Sohn des Landesinspektors Heinrich Ilse und seiner Ehefrau Marie geb. Orth zu Münster i. Westf. geboren. Nach vierjährigem Besuch der Volksschule kam ich Ostern 1920 zur Conrad-Schlaun-Oberrealschule, an der ich Ostern 1929 das Zeugnis der Reife erwarb.

Vom S.-S. 1929 bis zum W.-S. 1930/31 studierte ich an der Westf. Wilhelms-Universität Münster, im S.-S. 1931 an der Universität Hamburg und vom W.-S. 1931/32 bis zum Ende des W.-S. 1932/33 wieder an der Westf. Wilhelms-Universität Münster Physik, Mathematik, Chemie und Philosophie.

Während der Zeit meiner Universitätsstudien hörte ich Vorlesungen in Münster der Herren: G. C. Schmidt, Kratzer, Durau, Schenck, Ley, Fricke, Neder, Prüfer, Scholz und Hielscher, in Hamburg der Herren: Lenz, Minkowsky, Blaschke, Bol, Schorr und Schlubach.

Auf Anregung von Herrn Priv.-Doz. Dr. Durau übernahm ich eine Doktorarbeit, an der ich vom W.-S. 1931/32 bis zum Ende des W.-S. 1932/33 im Physikalischen Institut der Westf. Wilhelms-Universität Münster arbeitete.

Werner Ilse

Zeichenerklärung für die graphischen Darstellungen.

1. gemessene Adsorptions-Isotherme

- ● Hinversuch
- ▲ Wiederholungsmessungen beim Hinversuch
- ■ Rückversuch
- ◆ Wiederholungsmessungen beim Rückversuch

1. korrigierte Isotherme

- Y Hinversuch
- ✦ Rückversuch

1*)

Falls eine Figur 2 Isothermen enthält, ist die **2 gemessene Isotherme** wie folgt gezeichnet:

- ○ Hinversuch
- △ Wiederholungsmessungen beim Hinversuch
- □ Rückversuch
- ◇ Wiederholungsmessung beim Rückversuch

2. korrigierte Isotherme

- Y Hinversuch
- ✧ Rückversuch

2*)

1. Blindversuch

- Y Hinversuch
- ⅄ Rückversuch

Falls eine Figur **2** Blindversuche enthält, ist **der 2. Blindversuch** wie folgt gezeichnet:

- I Hinversuch
- H Rückversuch

3*)

1*) Die 1. gemessenen, bzw. korrigierten Adsorptionsisothermen sind gezeichnet als: ————————————————

2*) Die 2. gemessenen, bzw. korrigierten Adsorptionsisothermen sind gezeichnet als: ———————— ———————— ————————

3*) Die Blindversuche sind gezeichnet als:

———— — ———— — ———— —